


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

ZUM GEBRAUCH IM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT JENA.

ANLEITUNG

ZUM

PRAKTIKUM IN DER ORGANISCHEN CHEMIE.

ZUSAMMENGESTELLT

VON

L. KNORR UND P. DUDEN.

— II. AUFLAGE. —

ALS MANUSKRIPT GEDRUCKT.

JENA,
CHEMISCHES UNIVERSITÄTSLABORATORIUM.
1904.

Inhalt.

Vorbemerkungen.

Zur Ausführung der in dieser Anleitung beschriebenen Versuche dient eine Präparatensammlung, die bei C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezw. im Laboratorium käuflich zu haben ist. Sie umfasst folgende Präparate:

Verzeichnis I.

A. Feste Substanzen.

Zu Capitel I: Kohlenwasserstoffe.

No. 1 Diazoamidobenzol
„ 2 β-Naphtylamin
„ 3 Hartparaffin
„ 4 Hydroxylaminchlorhydrat
„ 5 Isatin
„ 6 Triphenylmethan
„ 7 Naphtalin
„ 8 Rohanthracen

Zu Capitel II: Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

No. 9 Chloralhydrat
„ 10 Pikrylchlorid

Zu Capitel III: Alkohole und Phenole.

No. 11 Chlornatrium
„ 12 Chlorammonium
„ 13 Natriumsulfat
„ 14 Calciumnitrat
„ 15 Mannit
„ 16 Natriumnitrit
No. 17 Hydrochinon
„ 18 Benzochinon
„ 19 Resorcin
„ 20 Phloroglucin
„ 21 Pyrogallol

Zu Capitel IV: Nitrokörper.

No. 22 Pikrinsäure
„ 23 Antipyrin
„ 24 Pikrolonsäure

Zu Capitel V: Amine.

No. 25 Kaliumcyanat
„ 26 p-Toluidin
„ 27 Diphenylamin
„ 28 Chloranil
„ 29 Bittermandelölgrün
„ 30 Neufuchsin
„ 31 Methylviolett
„ 32 Säurefuchsin
„ 33 Alkaliblau
„ 34 o-Phenylendiaminchlorhydrat

No. 35 m-Phenylendiaminchlorhydrat
„ 36 p-Phenylendiaminchlorhydrat
„ 37 Phenanthrenchinon
„ 38 α-Naphtylamin
„ 39 Methylaminchlorhydrat
„ 40 Dimethylaminchlorhydrat
„ 41 Trimethylaminchlorhydrat
„ 42 Tetramethylammoniumjodid

Zu Capitel VI: Diazo- und Azoverbindungen.

No. 43 α-Naphtol
„ 44 β-Naphtol
„ 45 R-Salz
„ 46 G-Salz
„ 47 Amidoazobenzolchlorhydrat
„ 48 Chrysoidin
„ 49 Methylorange
„ 50 Congorot
„ 51 Benzoësäure
„ 52 Morphin

Zu Capitel VII: Hydrazine.

No. 53 Traubenzucker
„ 54 Semicarbazidchlorhydrat

Zu Capitel VIII: Aldehyde.

No. 55 Aldehydammoniak
„ 56 Paraformaldehyd

Zu Capitel IX: Ketone.

No. 57 o-Nitrobenzaldehyd

Zu Capitel X: Carbonsäuren.

No. 58 Oxalsäure
„ 59 Phtalsäure

Zu Capitel XI: Mehrwertige Verbindungen.

No. 60 Glycocoll
„ 61 Hippursäure
„ 62 Salicylsäure
„ 63 Rohrzucker
„ 64 Milchzucker
„ 65 Stärke

B. Flüssigkeiten.

Zu Capitel I: Kohlenwasserstoffe.

No. 1 Petroleum
„ 2 Benzol, thiophenfrei
„ 3 Pinen
„ 4 Pyridin

Zu Capitel II: Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

No. 5 Jodmethyl
„ 6 Piperidin
„ 7 Chinolin
„ 8 Brombenzol
„ 9 Benzylchlorid

Zu Capitel III: Alkohole und Phenole.

No. 10 Essigester
„ 11 Glycol
No. 12 Glycerin
„ 13 Phenol
„ 14 Anisol

Zu Capitel IV: Nitrokörper.

No. 15 Nitromethan.

Zu Capitel V: Amine.

No. 16 o-Toluidin
„ 17 Dimethylanilin
„ 18 Methylamin, ca. 33 % Lösg.
„ 19 Dimethylamin „ „
„ 20 Trimethylamin „ „

Zu Capitel VI: Diazo- und Azoverbindungen.

No. 21 Nitrosomethylurethan

Zu Capitel VII: Hydrazine.

No. 22 Aceton
„ 23 Benzaldehyd
„ 24 Acetessigester

Zu Capitel VIII: Aldehyde.

No. 25 Acetaldehyd
„ 26 Paraldehyd
„ 27 Acetal
„ 28 Formaldehyd, ca. 40 % Lös.

Zu Capitel IX: Ketone.

No. 29 Acetylaceton

Zu Capitel X: Carbonsäuren.

No. 30 Essigsäurehydrid
„ 31 Ameisensäure, spec. Gew. 1,06

Zu Capitel XI: Mehrwertige Verbindungen.

No. 32 Valerolacton
„ 33 Brenztraubensäure

Einige Substanzen, die wegen ihrer Eigenschaften der Sammlung nicht beigefügt werden können, wie z. B. Zinkäthyl, Acetylchlorid u. a., werden vom Assistenten ausgegeben.

Für diejenigen Präparate, welche in grösserem Massstab ausgeführt werden sollen, werden ausserdem die folgenden Materialien vorrätig gehalten:

Verzeichnis II.

Acetessigester
Aceton
Amylnitrit
Anilin
Anthracen
Antipyrin
Benzaldehyd
Benzoësäure
Benzolsulfosaures Natrium
Benzoylchlorid
Benzylchlorid
Calciumcarbid
Campher
Chloressigsäure
Citronensäure
Cyankalium
Diacetbernsteinsäureester
Dimethylanilin
Essigester
Geraniol
Hydrazinsulfat
Krystallviolett
Ligroin
Naphtalin
Oxalsäurediäthylester
Petroläther
Phenol
Phenylmethylpyrazolon
Phtalimid
Phtalsäureanhydrid
Piperidin
G-Salz
R-Salz
o-Toluidin
p-Toluidin
Traubenzucker
Xylidin

I. Capitel.

Kohlenwasserstoffe.

Für die Versuche stehen die folgenden technischen Materialien und Präparate zur Verfügung:

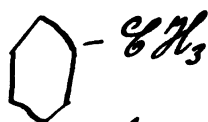
					Kilopreis[1]) *Mk.*	
Ligroin und Petroläther					—.50	
Paraffin					1.—	
Petroleum					—.20	
Benzol, gewöhnliches,	Kp.	80°	F.	5°	—.30	
Benzol, thiophenfrei					1.50	
Toluol	„	110°	„	—	—.65	
Naphtalin	„	218°	„	79°	—.13	
Anthracen	„	360°	„	213°	30.—	
Cymol	„	175°		—	60.—	
Pinen	„	155°		—	50.—	$C_{10}H_{16}$
ferner						
Zinkäthyl	„	118°		—	250.—	
Calciumcarbid					—.50	CaC_2

Lektüre:

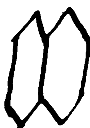
Ausser den einschlägigen Capiteln in einem ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie sowie der technischen Chemie wird zur Lektüre empfohlen:

C. Engler, Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe, Ber. **30**, 2358. Zur Geschichte der Bildung des Erdöls, Ber. **33**, 7. Ferner „Technische Bedeutung und Verwertung des Acetylens", Ahrens' Vorträge Bd. I Heft 1 und Bd. IV Heft 6.

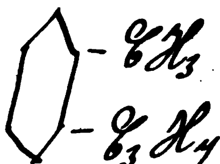
1) Die Preise, z. T. der Kahlbaum'schen Preisliste, z. T. technischen Quellen entnommen, sollen ein Bild von der Zugänglichkeit der wichtigsten Ausgangsmaterialien geben.



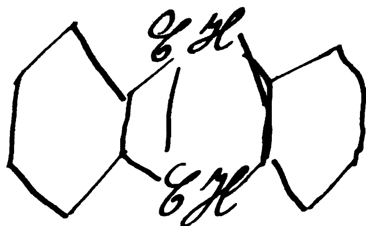
Toluol



Naphtalin



Cymol



Anthracen

1. *Versuche mit Petroläther und Ligroin.*

1. Käuflicher Petroläther und Ligroin sind durch fraktionierte Destillation in die niedriger und höher siedenden Anteile zu zerlegen, die bei späteren Versuchen häufig als Lösungsmittel Verwendung finden werden.

Ausführung: 1 Liter käuflicher Petroläther wird in eine Metallflasche von ca. 3 Liter Inhalt eingefüllt, die mit einem doppelt durchbohrten, gut schliessenden Kork versehen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Winkelrohr, das durch einen Kork mit einem abwärts gerichteten, gut wirkenden Kühler verbunden ist, durch die zweite ein Thermometer, dessen Quecksilbergefäss sich im Dampfraum über der Flüssigkeit befindet. Zu Beginn der Destillation wird das Gefäss in ein geräumiges, vorher auf ca. 60° angeheiztes Wasserbad gesetzt. Man achte wegen der Feuergefährlichkeit der Dämpfe darauf, dass sich keine Flamme auf dem Arbeitstisch befindet, so lange die leicht flüchtigen Anteile (Sdp. ca. 25—50°) übergehen. Sind diese überdestilliert, so füllt man in die Metallflasche noch 1 Liter Ligroin ein. Dasselbe siedet bis auf sehr geringe Mengen oberhalb 50°; man kann nun das Wasserbad auf einem Gasofen zum Sieden bringen und schliesslich, wenn aus dem Wasserbad nichts mehr überdestilliert, letzteres entfernen und die Destillation durch Erhitzen des Metallgefässes auf dem Gasofen zu Ende führen. Das Destillat wird zweckmässig in Fraktionen von 20° zu 20° in Standflaschen aufgefangen und zu späterer Verwendung aufgehoben.

Petroläther und Ligroin sind, wie schon der inkonstante Siedepunkt anzeigt, keine chemischen Individuen, sondern Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe, deren chemische Natur sich aus dem Versuch 4 ergibt. Aehnlich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffgemische finden sich unter verschiedenen Bezeichnungen — Gasolin, Benzin, Petroleumbenzin u. a. — im Handel.

2. Reagirglasversuche mit Ligroin: Löslichkeit des Ligroins (eine der mittleren Fraktionen) in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig?

Bei der fractionirten Destillation des amerikanischen Petroleum unterscheidet man 3 Fractionen.

I 40° - 150°

a. 40 - 70 Petroläther

b. 70 - 120 Petrolbenzin

c. 120 - 135 Ligroin

d. 130 - 160 Putzöl

II. 150 - 300 Leuchtpetroleum

III. über 300° dient zur Maschinenschmieren

unl. in Wasser u. Eisessig

l. in Alcohol u. Äther

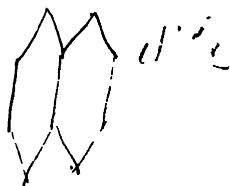
Verwendung als Lösungsmittel: ein Pröbchen Diazoamidobenzol ist aus hochsiedendem Ligroin umzukrystallisieren, abzusaugen und mit niedrigsiedendem Petroläther auszuwaschen! — Ein Pröbchen β-Naphtylamin ist in Aether zu lösen und durch vorsichtigen Zusatz von niedrigsiedendem Ligroin zur Krystallisation zu bringen!

2. *Versuche mit Petroleum.*

Destillation einiger ccm Petroleum aus einem kleinen Fraktionierkolben! — In den Fraktionierkolben ist mittelst eines gut schliessenden durchbohrten Korkes ein Thermometer so weit eingeführt, dass sich das Quecksilbergefäss etwas unterhalb des Abflussrohres befindet. Der Versuch zeigt, dass das Petroleum innerhalb eines sehr grossen Siedeintervalles übergeht. In der Regel destillieren schon unterhalb 100° geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen über (Petroleumvorlauf, Ligroin), die Hauptmenge geht dann, ohne dass das Thermometer sich scharf auf einen Punkt einstellt, von ca. 150°—300° über. Ueber die chemische Natur des Petroleums geben die Versuche unter 4 Aufschluss.

3. *Versuche mit Paraffin.*

1. Löslichkeit des Paraffins in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig? Das Präparat krystallisiert am besten aus viel heissem Alkohol, indem es zunächst zu kleinen Tröpfchen zusammenschmilzt, die sich schliesslich klar auflösen. Krystallform?
2. Ein Pröbchen Paraffin im Reagirglas bis zum beginnenden Sieden erhitzen! — Führt man gleichzeitig in das schräg gehaltene Reagirglas ein bis in die geschmolzene Masse reichendes Thermometer ein, so beobachtet man, dass das Paraffin erst über 300° zu sieden beginnt und dann unzersetzt destilliert (Thermometer herausziehen, bevor der Quecksilberfaden das Ende der Skala erreicht!). Paraffinbäder werden wegen ihres hohen Siedepunktes häufig zum Erhitzen von



Substanzen auf höhere Temperaturen benutzt, z. B. bei Schmelzpunktsbestimmungen hoch schmelzender Körper.

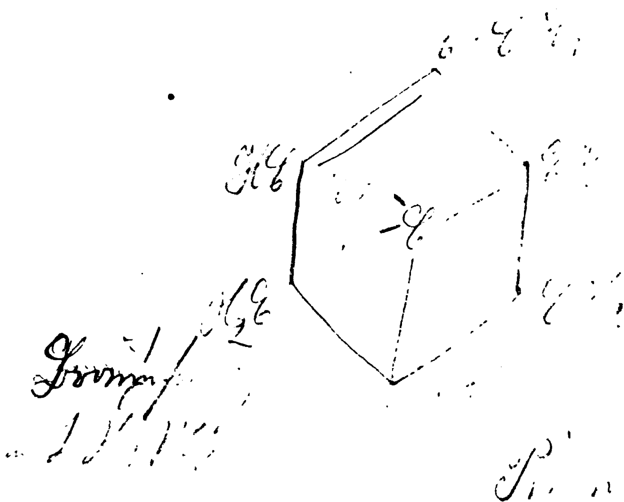
4. *Vergleich einiger gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe.*

Das chemische Verhalten der Kohlenwasserstoffe wird in erster Linie durch ihren Sättigungsgrad bestimmt:

1. Man versetze in zwei Reagirgläsern a) eine Lösung von Paraffin in Chloroform, b) eine Lösung des ungesättigten, aus dem Terpentinöl stammenden Kohlenwasserstoffs Pinen $C_{10}H_{16}$ in Chloroform mit einer Brom-Chloroformlösung! Unterschied? — Verhalten des Paraffins und des Pinens beim Durchschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure? — Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure?
   Unterwirft man Ligroin und Petroleum diesen Reaktionen, so zeigt sich, dass ersteres fast ganz aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, während letzteres schon merkliche Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthält. Ueber den Unterschied in der Zusammensetzung des amerikanischen und kaukasischen Petroleums vergl. die Lehrbücher.
2. Eine weitere Reaktion zum Nachweis von Doppelbindungen ist die „Soda-Permanganatprobe": man versetze eine Suspension von einigen Tropfen Pinen in verdünnter Sodalösung mit einigen Tropfen Permanganatlösung und schüttele, ohne zu erwärmen, um! Ueber die Verwendung und Empfindlichkeit dieser Probe vergl. v. Baeyer, Ann. **245,** 148.

5. *Aethan.*

1. Darstellung aus Zinkäthyl: Unter einem mit Wasser gefüllten Glascylinder von etwa 100 ccm Inhalt, der in geeigneter Weise in eine Schale mit Wasser eintaucht, wird ein Kügelchen mit Zinkäthyl mit der Zange zerdrückt! — Vorgang?



2. Das erhaltene Gas wird, um das Zinkhydroxyd zu entfernen, vorsichtig in einen zweiten Cylinder übergeführt und mit einigen Tropfen Bromwasser durchgeschüttelt. (Vergleich mit Aethylen, vergl. den folgenden Versuch.) Gas anzünden! (Wie wird Aethan gasanalytisch bestimmt?)

6. *Darstellung von Aethylen und Aethylenbromid*

nach E. Fischer, „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate“[1]). Es ist zweckmässig, die Entwickelung des Gases in einem sehr geräumigen Kolben vorzunehmen, und es genügt, im Ganzen ca. 50 g Brom vorzulegen.

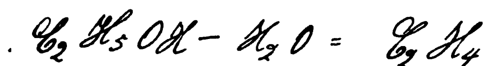
Ueber andere Additionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe vergl. die Litteraturbeispiele am Schlusse des Capitels.

7. *Acetylen.*

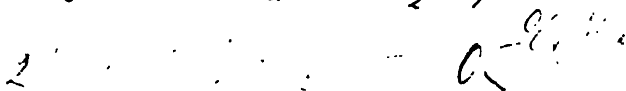
1. Darstellung aus käuflichem Calciumcarbid: Käufliches Carbid wird in bohnengrossen Stücken mittelst einer geeigneten Zange durch den unteren Tubus eines kleinen, mit Wasser gefüllten Gasometers eingeführt. Es steht zu diesem Zweck ein kleiner, ganz aus Glas gefertigter Gasometer zur Verfügung. Reaktionsgleichung?
2. Einen Cylinder mit Acetylen aus dem Gasometer füllen und das Gas anzünden! So ausgeführt, ist der Versuch völlig ungefährlich, während die Entzündung eines Acetylen-Luftgemisches sowie des komprimierten Gases zu Explosionen Veranlassung geben kann. — Durchleiten des Gases durch eine ammoniakalische Silberlösung und eine mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat entfärbte ammoniakalische Kupferlösung! — Eine Spur des vorsichtig getrockneten Silbersalzes, das die Zusammensetzung C_2Ag_2 besitzt, zur Explosion bringen!

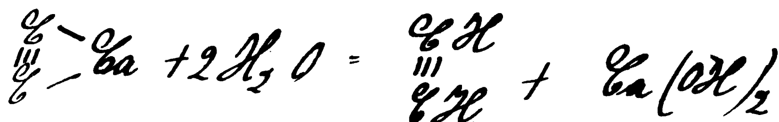
1) Im Folgenden als „E. Fischer's Anleitung“ zitiert.

100 g Br angewandt, Ausbeute 49,5 C_2H_4 Br…

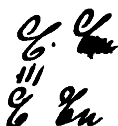


$$C_2H_5OH - H_2O = C_2H_4$$





$$C\equiv C{>}Ca + 2H_2O = CH\equiv CH + Ca(OH)_2$$



$$CCu \equiv CCu$$

3. Nachweis des bei unvollkommener Verbrennung des Leuchtgases entstehenden Acetylens: in eine kleine Saugflasche bringt man einige ccm der aus Kupfersulfat, Ammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat dargestellten farblosen Cuprolösung. Saugt man nun die einem zurückgeschlagenen Bunsenbrenner entströmenden Gase vermittelst eines am oberen Brennerrand endigenden Gasleitungsrohres durch die Lösung hindurch, so färbt sie sich sehr rasch rot und scheidet einen rotbraunen Niederschlag ab.

Nüance und Zusammensetzung des Niederschlags sind von der Zusammensetzung der Cuprolösung abhängig, vergl. Ber. 32, 2697.

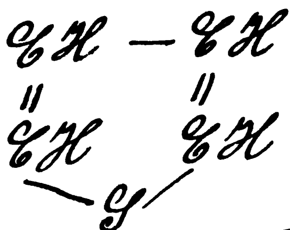
8. *Versuche mit Benzol.*

1. Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln? — Ein Wassergehalt macht das Benzol trübe; wie wird es getrocknet?
2. Identifizierung des Benzols durch Ueberführung in Nitrobenzol: einige Tropfen Benzol mit einigen ccm Salpeter-Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen durchschütteln; beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das spezifisch schwerere, nach Bittermandelöl riechende Nitrobenzol als gelbliches Oel ab.
3. Thiophenprobe: Ein Körnchen Isatin in einigen Tropfen conc. H_2SO_4 lösen, käufliches Benzol zufügen und durchschütteln: bei Anwesenheit von Thiophen blaugrüne Färbung! — Man überzeuge sich durch die gleiche Probe von der Reinheit des „Benzols für Molekulargewichtsbestimmungen". Wie wird reinstes Benzol dargestellt? ×
4. Ein Pröbchen Triphenylmethan ist aus Benzol umzukrystallisieren! Die abgesaugten und zwischen Filtrierpapier von der anhaftenden Mutterlauge völlig befreiten Krystalle enthalten Benzol (Krystallbenzol!), das bei gelindem Erwärmen entweicht.
5. 2—3 ccm Benzol mit schwach rauchender Schwefelsäure übergiessen, durchschütteln und eventuell gelind erwärmen

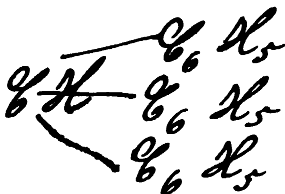
× Durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk

C
|||
C

unlöslich in: Wasser
Löslich in:



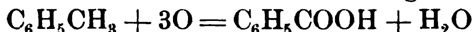
Indopheninreaction!



bis zur völligen Lösung des Kohlenwasserstoffs! — Beim Eingiessen des erkalteten Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich jetzt kein Benzol mehr ab! — Darstellung und Isolierung einer Sulfosäure in grösserem Massstab siehe Capitel III.

9. *Versuche mit Toluol.* 111° Sdp.

1. Verwendung des Toluols als Lösungsmittel: Ein Pröbchen Antipyrin ist aus Toluol umzukrystallisieren!
2. Oxydation des Toluols zu Benzoësäure: 1,8 g Toluol ($\frac{1}{50}$ g-Mol) werden in etwa der 100fachen Menge Wasser suspendiert und mit der nach der Gleichung



$$C_6H_5CH_3 + 3O = C_6H_5COOH + H_2O$$

berechneten Menge Permanganat (2 $KMnO_4$ geben 3 Atome O. Gleichung?) am Rückflusskühler solange erwärmt, bis die Permanganatfarbe verschwunden ist. Die Oxydation nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Um das Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, wird zweckmässig vermittelst eines durch den Kühler gehenden Gasleitungsrohres ein langsamer Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit durchgeleitet. Nach beendeter Operation wird die Lösung heiss filtriert, das Mangansuperoxyd gut ausgewaschen und das Filtrat stark eingeengt. Die entstandene Benzoësäure wird schliesslich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt und abfiltriert oder mit Aether ausgezogen. Sie schmilzt in reinem Zustand bei 122° und kann leicht an ihrem Sublimationsvermögen erkannt werden. —

Führt man die Oxydation des Toluols zu Benzoësäure mit Permanganat in saurer Lösung aus, so wird eine viel schlechtere Ausbeute erhalten, weil, wie eine Kontrollprobe zeigt, Benzoësäure durch Permanganat in saurer Lösung selbst ziemlich rasch weiter (?) oxydiert wird.

10. *Versuche mit Naphtalin.*

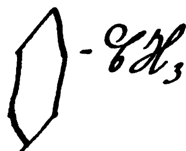


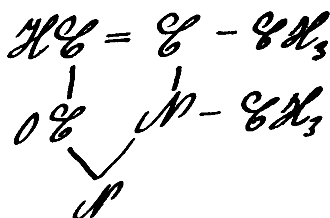
1. Ein Pröbchen im Reagirglas sublimieren! — Schmelzpunkt des Sublimats? 79-80°

Siedepunkt 218,2

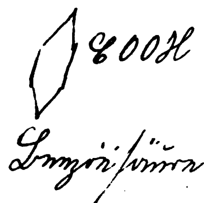
$C_6H_5 \cdot SO_3H$

Benzolsulfosäure





6,32 g $KMnO_4$



Benzoësäure

2. Ein Pröbchen Naphtalin aus dem Reagirglas mit Wasserdämpfen übertreiben! — Das Reagirglas ist mit einem Gummistopfen versehen, durch dessen Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Rohr mit einem längeren Schenkel geht; das Destillat wird in einem zweiten Reagirglas aufgefangen. Auf diese Weise lässt sich bequem ermitteln, ob eine Substanz mit Wasserdämpfen flüchtig ist. (Wichtig zur Isolierung und Reinigung zahlreicher Verbindungen!)
3. Darstellung der Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffs durch Fällen einer alkoholischen Naphtalinlösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung! Analoge Pikrinsäureverbindungen, die häufig zur Identifizierung gute Dienste leisten, liefern die meisten hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

11. *Versuche mit Anthracen.*

1. Krystallisation eines Rohanthracens aus Pyridin (technisch wichtige Methode!).
2. Darstellung von Anthrachinon nach E. Fischers Anleitung.

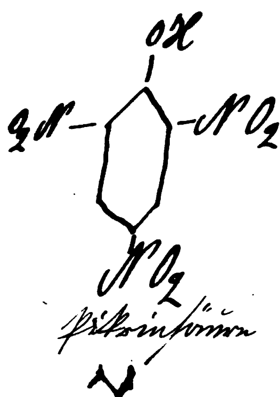
Man orientiere sich über die Beziehung von Alizarin zu Anthrachinon und über die chinoïde Natur verschiedener Farbstoffklassen in Nietzki, Organische Farbstoffe; vergl. auch A. von Baeyer und V. Villiger, Ber. **37**, 2848 und O. Piloty, Ueber die Konstitution der Murecids, Ann. **333**, 22.

Litteraturbeispiele

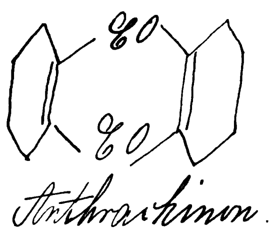
für einige andere Methoden, welche bei der Untersuchung von Kohlenwasserstoffen in Betracht kommen.

Die Litteraturbeispiele sind dazu bestimmt, den Anfänger in die Benutzung der Originallitteratur einzuführen. Fortgeschrittenere werden sich auch bei eigenen Arbeiten der Zitate häufig mit Vorteil bedienen können, und diese Sammlung von Methoden zweckmässig durch Nachträge ergänzen.

1) Bearbeitung eines Cycloparaffins: Nitrierung, Umlagerung, oxydativer Abbau, Markownikoff, Ann. **302**, 1.
2) Charakterisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Additionsreaktionen:



Pikraminsäure



Anthrachinon.

Addition von Halogenwasserstoffsäuren, N_2O_3, N_2O_4, NOCl, Wallach, Ann. **239**, 3, **245**, 243.
Addition von HClO, Bamberger u. Lodter, Tetrahydronaphtylenchlorhydrin aus Dihydronaphtalin, Ann. **288**, 81.

3) Beispiele für die Reaktionsfolge:
Olefin → Jodid → Alkohol bezw. Aminbase, v. Baeyer, Menthol und Menthylamin aus Menthen, Ber. **26**, 2270.

4) Olefin → Nitrosat → Keton, Wallach, Trimethylcyclohexenon aus Cyclogeraniolen, Ann. **324**, 102.

5) Olefin → Glycol (Permanganatoxydation), Wagner, Ber. **21**, 1230, 3343, Thiele, Ann. **308**, 341.

6) Methode der „erschöpfenden Bromierung“ (Terpen → aromatischer Kohlenwasserstoff), v. Baeyer, Ber. **31**, 1401, **32**, 2431.

7) Bearbeitung eines Acetylens: Glaser, Phenylacetylen, Ann. **154**, 155, Nef, Ann. **308**, 264.

8) Bearbeitung eines hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffs: Gräbe, Phenanthren, Ann. **167**, 131, Bamberger, Reten Ann. **229**, 102.

Nachträge:

II. Capitel.

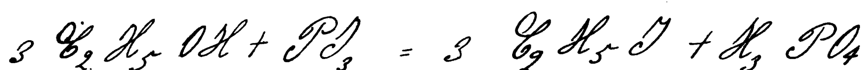
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

					Kilopreis M.
Jodmethyl	Kp.	43°	. . . .		29.—
Jodäthyl	„	72°	. . . .		26.50
Chloroform . . .	„	62°	. . . .		1.70
Jodoform		—	F.	120°	32.—
Brombenzol . . .	„	155°	. . . .		20.—
Benzylchlorid . .	„	176°	. . . .		1.70
Benzotrichlorid . .	„	213°	. . . .		10.—
Pikrylchlorid . . .		—	F.	83°	120.—

1. *Halogenalkyle.*

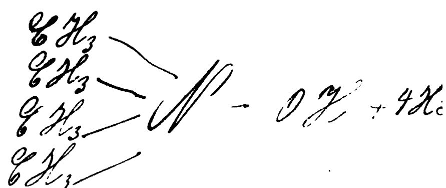
1. Darstellung von Jodäthyl nach E. Fischers Anleitung.
2. Versuche mit Jodmethyl: Einige Tropfen Jodmethyl im Reagirglas verdampfen! — Zersetzung des Dampfes in der Flamme?
3. Schütteln mit Silbernitratlösung! — (Langsamer Verlauf der Umsetzung! — Erklärung dieses auffallenden, von dem der Brom- und Chloralkyle abweichenden Verhaltens?)
4. Umsetzung einiger Tropfen Jodmethyl mit alkoholischem Ammoniak! — Mit Piperidin! (Verlauf dieser Reaktionen?) Näheres über diese Reaktionen vergl. Cap. V und Cap. XII.
5. Addition von Jodmethyl an eine tertiäre Base: Einige g Chinolin in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem



$$3\ C_2H_5OH + PJ_3 = 3\ C_2H_5J + H_3PO_4$$

gelbes AgJ fällt aus

Methylierung geht bis zum

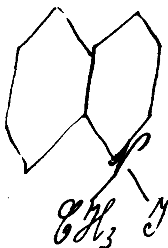


Jodmethyl versetzen, — das abgeschiedene quaternäre Jodid absaugen, mit wenig Aether waschen und durch trockene Destillation aus einem kleinen Fraktionierkolben in die Komponenten zerlegen! Das Destillat fängt man zweckmässig, um eine Rückbildung des Halogenalkylats zu verhüten, in verdünnter Säure auf.

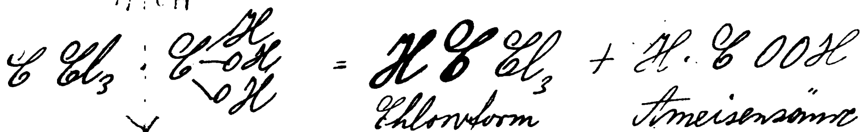
Nicht nur Aminbasen werden durch Umsetzung mit Halogenalkylen, zumal Jodmethyl und Jodäthyl, alkyliert, sondern Verbindungen der verschiedensten Körperklassen insbesondere Metallverbindungen. Einige Beispiele aus der Litteratur für die dabei häufiger benutzten Arbeitsweisen: Alkylierung des Acetessigesters, Conrad und Limpach Ann. **192**, 153. — Esterifizierung von Carbonsäuren, V. Meyer Ber. **27**, 1586, 3146. — Methylierung der Harnsäure in wässeriger Lösung, E. Fischer Ber. **30**, 569. — Methylierung des Bleisalzes des Xanthins, E. Fischer Ann. **215**, 311.

2. *Chloroform.*

1. Darstellung aus Chloralhydrat durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge! (Technische Darstellung des Chloroforms?)
2. Prüfung des Chloroforms auf seine Reinheit: Es bleibt beim Schütteln mit wässeriger Silbernitratlösung sowie mit conc. H_2SO_4 unverändert! — Darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen! (Geruchsprobe!)
3. Ueberführung des Chloroforms in Ameisensäure: Einige Tropfen Chloroform im Reagirglas mit Natronlauge 1:3 und so viel Alkohol versetzen, dass das Chloroform gerade gelöst ist. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich Kochsalz ab, gleichzeitig ist eine Gasentwickelung wahrzunehmen, die auch anhält, wenn man das Reagirglas kurze Zeit aus der Flamme entfernt. Man fange das Gas (?) in einem zweiten Reagirglas über Wasser auf, es brennt mit grüngesäumter Flamme. Die alkalische Lösung enthält Ameisensäure, die nach dem Abtreiben des Alkohols in der essigsauer gemachten Lösung durch Erwärmen mit Quecksilberchlorid nachzuweisen ist. — Reaktionsgleichungen?



H.CH

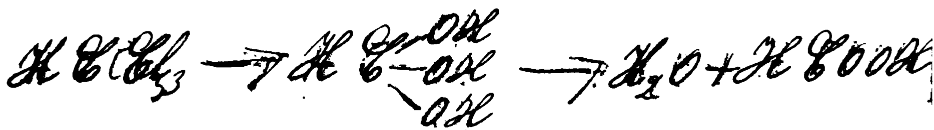


$CCl_3 \cdot C(H)(OH)(OH) = HCCl_3 + H \cdot COOH$

Chloroform Ameisensäure

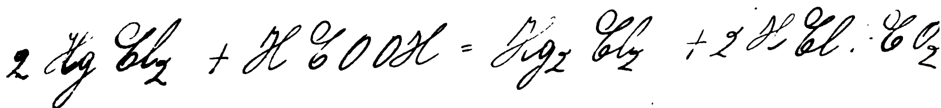
~~$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + HCl = H_2O + CH_3 \cdot CCl_2 \cdot Cl$~~

durch Erwärmen von Chlorkalk mit verd. Alkohol



$HCCl_3 \rightarrow HC(OH)(OH)(OH) \rightarrow H_2O + HCOOH$

CO



$2\,HgCl_2 + HCOOH = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl \cdot CO_2$

3. *Darstellung von m-Brombenzoësäure*

nach E. Fischers Anleitung. — Nachweis des Halogens in der Brombenzoësäure durch Glühen eines Pröbchens der mit Kalk gemischten Substanz im Reagirglas. Wie verfährt man bei der quantitativen Halogenbestimmung nach dieser Methode?

4. *Bromierung des Antipyrins.*

$\frac{1}{10}$ g-Mol. Antipyrin in $CHCl_3$ lösen, durch Zugabe der berechneten Menge Brom (1 Mol.) in das Dibromadditionsprodukt überführen, das aus der Chloroformlösung durch Aetherzusatz gefällt wird. — Beim Umkrystallisieren aus Wasser verliert die Verbindung 1 Mol. HBr. und geht in das schön krystallisierte Monobrom-Antipyrin über. Schmelzpunkt? (Ann. **238**, 216.) 117°.

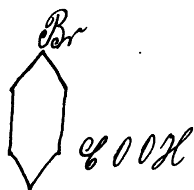
Der Bromsubstitution geht häufig, wie in dem gewählten Beispiel, die Addition des Halogens voraus. Vergl. z. B. die Bromierung des Phenanthrens Ann. **167**, 180.

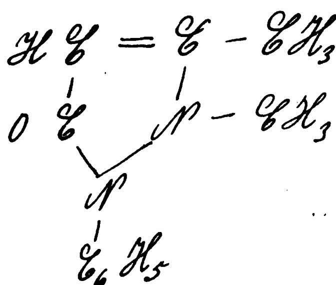
5. *Versuche mit aromatischen Halogenderivaten.*

1. Darstellung von Brombenzol durch Bromierung von Benzol (1 ccm) mit Brom in Gegenwart einer Spur Eisenfeile.

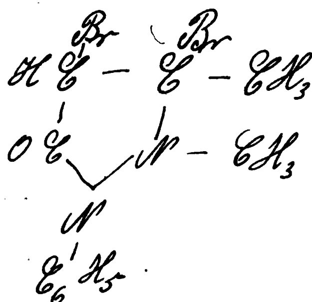
   Die Anwesenheit des katalytisch wirkenden Bromüberträgers ist für den Reaktionsverlauf sehr wesentlich. Vergl. darüber die Lehrbücher oder Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden.

2. Verschiedenes Verhalten des im Benzolkern und des in der Seitenkette gebundenen Halogens: man erwärme a) ein Pröbchen Brombenzol, b) ein Pröbchen Benzylchlorid mit alkoholischem Kali! Unterschied?
3. Einfluss von negativen Gruppen, speziell der Nitrogruppen auf die Festigkeit des im Benzolkern gebundenen Halogens: man koche ein Pröbchen Pikrylchlorid einige Minuten mit

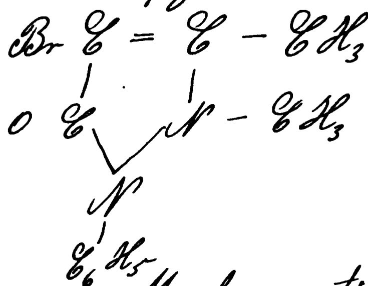




Antipyrin
Schmp. 114°

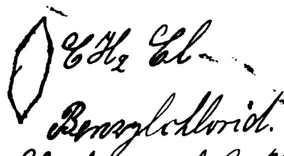


Dibromantipyrin



Monobromantipyrin

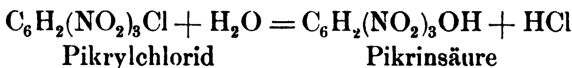




Benzylchlorid.

Bindung des Halogenatoms im Benzolkern oder in der Seitenkette

Sodalösung; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Natriumpikrat, der auf Zusatz von Wasser sich wieder löst. Säurezusatz fällt die hellgelbe in Aether ziemlich schwer lösliche Pikrinsäure:



$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + H_2O = C_6H_2(NO_2)_3OH + HCl$$

Pikrylchlorid — Pikrinsäure

Ein analoges Verhalten, das auch von praktischer Wichtigkeit ist, zeigen z. B. die folgenden Präparate: 1,4 Nitrochlorbenzol, 1,2,4 Chlornitrobenzoësäure, 1,2,4 Chlornitrobenzolsulfosäure u. a. m.

4. Einige Tropfen Benzotrichlorid mit conc. Schwefelsäure gelinde erwärmen, Nachweis der gebildeten Benzoësäure!

Ueber die Verwendung des Benzotrichlorids zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen vergl. Capitel V.

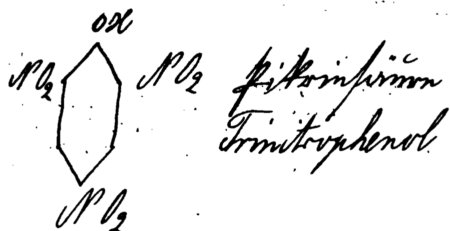
Litteraturbeispiele

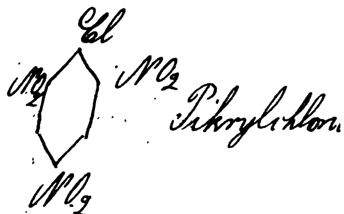
zum Capitel Halogenderivate.

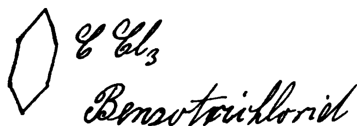
Halogenderivate vermitteln wegen ihrer Reaktionsfähigkeit häufig den Uebergang zwischen verschiedenen Körperklassen. Für die wichtigeren hierbei in Betracht kommenden Methoden seien folgende Beispiele angeführt:

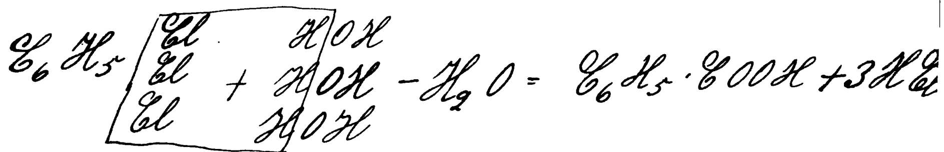
1) Halogenverbindung → gesättigter Kohlenwasserstoff: Reaktion mit Zinkstaub und Eisessig, v. Baeyer, Cyclohexan aus Monojodcyclohexan, Ann. **278**, 110; desgl. mit Zinkstaub und Eisessig-Jodwasserstoff, Aschan, Camphan aus Bornyljodid, Ann. **316**, 235.

2) Halogenverbindung → ungesättigter Kohlenwasserstoff: Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Erhitzen mit tertiären Basen, v. Baeyer, Dihydrobenzol aus Dibromcyclohexan, Ann. **278**, 94; desgl. mit alkoholischem Kali oder Kaliumphenolat, Wagner und Brykner, Bornylen aus Bornyljodid, Ber. **33**, 2121; Entziehung von Halogen durch Metalle, Freund, Cyclopropan aus Trimethylendibromid, Monatsh. **3**, 625. — Dasselbe Prinzip — Abspaltung von Halogen oder Halogenwasserstoff durch Metalle oder Metallverbindungen kehrt in zahlreichen


OH
NO2
NO2
NO2
Pikrinsäure
Trinitrophenol


Cl
NO2
NO2
NO2
Pikrylchlorid


C Cl3
Benzotrichlorid


C6 H5 Cl Cl Cl + H OH H OH H OH − H2 O = C6 H5 · COOH + 3 HCl

Synthesen wieder: siehe z. B. Perkins Vortrag, „Die synthetische Darstellung von Kohlenstoffringen", Ber. **35**, 2091.

3) Halogenverbindung → Alkohol: durch Kochen mit Kaliumcarbonat- oder -acetatlösung, Haworth und Perkin bezw. Henry, Aethylenbromid → Glycol, s. Beilstein, Ergänzungsband I, 88; Erhitzen mit Blei- oder Silberacetat, Wallach, Pinolglycolester aus Pinoldibromid, Ann. **259**, 311 und **268**, 222.

Nachträge:

III. Capitel.

Alkohole und Phenole.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

						Kilopreis M.
ca. 99 proz.	Alkohol . . .	Kp.	78°	. . . .		—.60
	Methylalkohol .	„	66°	. . . .		1.—
	Amylalkohol .	„	129°	. . . .		2.—
	Glycol . . .	„	197°	. . . .		125.—
	Glycerin . . .	„	290°	. . . .		1.45
	Mannit . . .		—	F.	166°	15.—
	Phenol . . .	„	182°	„	41°	1.20
	Anisol . . .	„	152°	„	—	45.—
	Hydrochinon .		—	„	169°	4.50
	Resorcin . . .	„	271°	„	110°	5.50
	Phloroglucin .		—	„	218°	300.—
	Pyrogallol . .		—	„	115°	15.—

Lektüre:

E. Buchner: Ueber zellenfreie Gährung[1]), Ber. **31**, 568.
M. Delbrück: Ueber die Fortschritte der Gährungschemie, Ber. **31**, 1913.

1. *Aethylalkohol.*

1. Aufgabe: Isolierung von reinem Aethylalkohol aus 200 ccm Bier! — Man unterwirft die Flüssigkeit der fraktionierten Destillation aus einem mit dem Kühler verbundenen Rundkolben. Der Alkohol geht mit den ersten

1) Eine ausführliche Darstellung des Gährungsproblems enthält das Werk „Die Zymasegährung" von E. Buchner, H. Buchner und M. Hahn.

Anteilen über und scheidet sich im Destillat beim Absättigen mit Pottasche als leichtbewegliche Schicht ab. Die Destillation wird abgebrochen, sobald durch diese Probe kein Alkohol mehr nachweisbar ist. Zur Reinigung wird er nochmals aus einem kleinen Fraktionierkolben destilliert.

2. Darstellung von Alkohol aus Traubenzucker durch die alkoholische Gährung: Eine etwa 10prozentige Lösung von 10 g Traubenzucker wird mit einigen ccm dünner frischer Bierhefe versetzt. Als Nährstoff gibt man zweckmässig noch eine Abkochung von einer anderen kleinen Menge Hefe zu. Bei einer Temperatur von 25—30° tritt bald Gährung ein, die sich durch Kohlensäureentwickelung bemerklich macht. (Barytwasser vorlegen!) Wenn die Gasentwickelung in der gährenden Lösung nachlässt, wird der gebildete Alkohol wie in Versuch 1 nachgewiesen. — Vorgang?

3. Versuche mit 99prozentigem Alkohol: Kontrolle des Prozentgehaltes durch Bestimmung des spec. Gewichtes mit dem Aräometer.
Löslichkeit einiger häufiger vorkommenden Salze in absolutem Alkohol: Pröbchen von $NaCl$, NH_4Cl, NH_4OCl, Na_2SO_4, K_2CO_3, CH_3CO_2Na, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ sind im Reagirglas mit siedendem Alkohol auszuziehen. Nach dem Filtrieren oder Abgiessen ist festzustellen, ob der Alkohol wägbare Mengen der betreffenden Salze gelöst hat!
Konzentrierte wässerige Lösungen von $NaCl$, Na_2SO_4, K_2CO_3 mit Alkohol versetzen!
Darstellung von ½ Liter absolutem Alkohol aus dem 98—99prozentigen Präparat durch Auflösen von (? g) Natrium und Destillation. Man überzeuge sich mit dem Aräometer, dass der über Natrium destillierte Alkohol wasserfrei ist! Das vor Feuchtigkeit gut geschützte Präparat wird zu späterer Verwendung aufgehoben.
Ein Stückchen Natriummetall in absolutem Alkohol auflösen! Aus der Lösung scheidet sich bei genügender Konzentration die Verbindung $C_2H_5ONa + 2C_2H_5OH$ ab! Ueber die Dar-

2 Äthylalkohol



$C_6H_{12}O_6 = 2\, C_2H_5OH + 2\, CO_2$

Aufspaltung zu Milchsäure u. Alkohol durch die Enzyme Zymase u. Lactacidase.

Unlöslich in abs. Alkohol: $NaCl$, K_2CO_3

Löslich in abs. Alkohol: NH_4Cl, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$

wenig löslich: $CH_3 \cdot COONa$

1,28 g Na

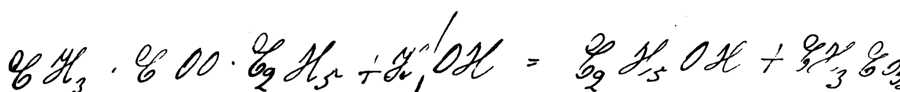
stellung des für synthetische Versuche wichtigen alkoholfreien Natriumäthylats vergl. Capitel XI.

2. *Verseifung eines Esters.*

Ein Pröbchen Essigester am Rückflusskühler mit Natronlauge bis zum Verschwinden des charakteristischen Geruchs kochen, Nachweis des bei der Verseifung gebildeten Alkohols durch Entzünden der Dämpfe! — Reaktionsgleichung?

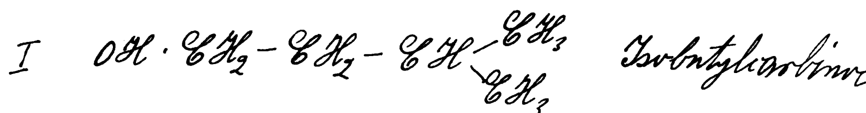
3. *Versuche mit Gährungsamylalkohol.*

1. Charakteristischer Geruch des Gährungsamylalkohol! Der aus Fuselöl abgeschiedene Amylalkohol siedet nicht völlig konstant bei 129—131°, da er aus einem Gemisch des bei 131° destillierenden 2 · Methylbutanol · 4 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ (ca. 80—90 %) mit dem bei 129° siedenden 2 · Methylbutanol · 1 $(CH_3 \cdot CH \cdot (CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (ca. 20—10 %) besteht. Die Anwesenheit des letzteren bedingt die optische Aktivität des Gährungsamylalkohols, die im Zeiss'schen Hand-Polarisationsapparat zu konstatieren ist. Da die spezifische Drehung des reinen 2 · Methylbutanol · 1 $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l\,d}$ (α = beobachteter Drehungswinkel, l = Länge des Rohres in Dezimetern, d = spez. Gewicht) — 5,90° beträgt, und das Drehungsvermögen eines Gemisches von aktivem und inaktivem Amylalkohol sich proportional dem Gehalt an aktivem Alkohol ändert, ergibt sich aus der spezifischen Drehung des Gährungsamylalkohols annähernd der Prozentgehalt an aktivem Alkohol!
2. Reduktion mit Natrium und Amylalkohol: in siedender amylalkoholischer Lösung werden viele sonst schwierig angreifbare Verbindungen reduziert: in einer am Sieden erhaltenen Lösung von ca. 0,5 g Naphtalin in Amylakohol löse

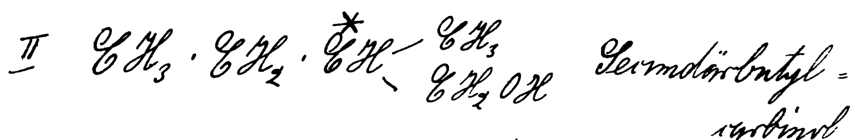


$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + K|OH = C_2H_5OH + KCH_3COO$

Gährungsamylalkohol = Gemisch aus I u. II



I $OH \cdot CH_2 - CH_2 - CH \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ Isobutylcarbinol



II $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{C}H \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}$ Secundärbutyl=carbinol

* asymmetrisches C Atom

$\alpha = -2{,}25^{\circ}$
$l = 200$ mm
$d = 0{,}825$

27,27 % act. Alkohol

man ein Stückchen Natrium auf. Nach dem Verschwinden des Metalls wird etwas Wasser zugegeben und der Amylalkohol im Reagirglas weggekocht. Sobald der charakteristische Geruch des Alkohols nicht mehr wahrzunehmen ist, setzt man ein Destillationsrohr (Cap. I, Versuch 10) auf und treibt das auf der Lauge schwimmende Oel vollends über. Dasselbe besteht aus Naphtalin und seinen Reduktionsprodukten (Dihydro-, Tetrahydronaphtalin); letztere können durch ihre ungesättigte Natur (Bromwasser, Soda-Permanganatprobe) leicht nachgewiesen werden.

4. *Versuche mit mehrwertigen Alkoholen.*

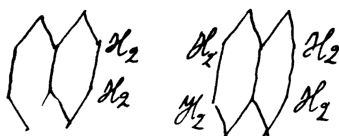
1. Löslichkeit von Glycol, Glycerin, Mannit in Wasser? — Alkohol? — Aether?

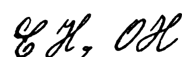
   Der Versuch zeigt die allgemein zu beobachtende Erscheinung, dass die Anhäufung von Hydroxylgruppen im Molekül die Löslichkeit in Wasser befördert, während die Löslichkeit in Aether dadurch herabgesetzt wird.

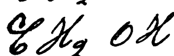
2. ca. 3 g Glycol in der 10fachen Menge Wasser lösen, Isolierung des Glycols durch einmalige Destillation der Lösung! Ausbeute an Glycol? Siedepunkt: 197,5°

   Diese Methode kann häufig benutzt werden, wenn es sich um die Isolierung leicht wasserlöslicher, unzersetzt destillierender Substanzen handelt, die der wässerigen Lösung durch Aether, Benzol u. s. f. nicht oder nur schwierig entzogen werden können und mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig sind. Man vergleiche z. B. Ber. **30**, 910.

3. Destillation einiger gr Glycerin a) bei gewöhnlichem, b) bei stark vermindertem Druck. — Ueber die Ausführung der Vakuumdestillation vergl. die Monographie von Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck. Ueber die Destillation bei sehr niedrigen Drucken vergl. Ber. **35**, 2160 u. **37**, 95.
4. Erhitzen einer Probe Glycerin mit etwas $KHSO_4$! Akroleïngeruch!





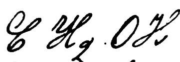


Glycol

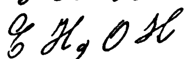
lösl. in Wasser

u. Alkohol

unl. in Äther





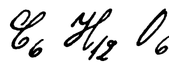


Glycerin

lösl. in Wasser

u. Alkohol

unl. in Äther

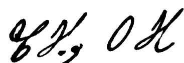


Zuckerformel

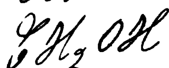
löslich in Wasser

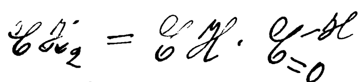
unl. in Alkohol u. Äther

Glycerin Sdp. 290°









Acrolein

5. *Darstellung von Phenolen.*

Beispiel: Phenol oder β-Naphtol.

a) Phenol aus Benzol.

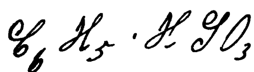
1. Sulfurierung des Benzols. 50 g Benzol werden bei Zimmertemperatur in die 3—4fache Menge schwach rauchender Schwefelsäure eingetragen, in der sie sich beim Umschütteln, das eventuell durch gelindes Erwärmen zu unterstützen ist, rasch auflösen. Nach beendeter Reaktion wird in das doppelte Volum gesättigter Kochsalzlösung eingegossen; beim Stehen der erkalteten Lösung scheidet sich das Natriumsalz der Benzolsulfosäure in fettglänzenden Blättchen ab, die scharf abgesaugt und zwischen Presspapier abgepresst werden.
2. Natronschmelze[1]). In einem hohen Nickel- oder Kupfertiegel werden 200 g Aetznatron, dem etwa 10 ccm Wasser zugesetzt sind, mittelst eines kräftigen Brenners zum Schmelzen gebracht. Sobald die Schmelze 300° erreicht hat — (Thermometer in einer mit Paraffin gefüllten Metallhülse, die gleichzeitig als Rührer dient!) — werden innerhalb weniger Minuten unter beständigem Rühren 72 g gut getrocknetes benzolsulfosaures Natrium eingetragen; unter lebhafter Wasserdampfentwickelung vollzieht sich die Reaktion, gleichzeitig steigert man die Temperatur für kurze Zeit auf 320°. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, dass die Schmelze eine gleichmässige dünnflüssige Masse bildet. — Die erkaltete Schmelze wird schliesslich in wenig Wasser aufgenommen, das nach dem Ansäuern (Vorsicht!) als Oelschicht abgeschiedene Phenol mit Aether gesammelt und durch Destillation gereinigt. Ausbeute ca. 90 % der Theorie.

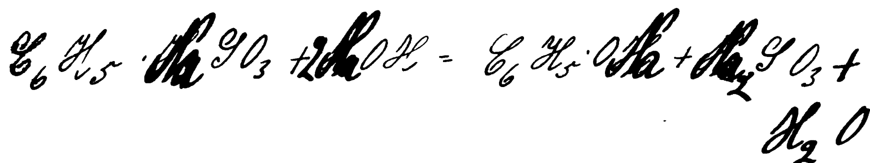
b) β-Naphtol aus Naphtalin, E. Fischers Anleitung.

6. *Versuche mit Phenol.*

1. Ungefähre Bestimmung der Löslichkeit des Phenols in Wasser: 0,5 ccm werden in einem Messcylinder von ca. 20 ccm Inhalt

1) Augen und Hände durch Brille und Handschuhe vor herumspritzenden Alkalipartikelchen schützen!


$C_6H_5 \cdot HSO_3$


$C_6H_5 \cdot NaSO_3 + 2NaOH = C_6H_5 \cdot ONa + Na_2SO_3 + H_2O$

durch allmählichen Zusatz von Wasser von 20° und Durchschütteln in Lösung gebracht. 6 : 110

Löslichkeit des Phenols in Alkohol? — Aether? — Benzol?

Aufschlemmen einer Probe Phenol in Wasser, vorsichtiges Zutropfen von Natronlauge bis zur erfolgten Lösung, Ausfällen des Phenols aus dieser Phenolnatriumlösung a) durch verd. H_2SO_4, b) durch CO_2.

Versetzen einer wässrigen Phenollösung a) mit Bromwasser, b) mit einem Tropfen Eisenchloridlösung.

Giebt auch eine alkoholische Phenollösung eine Eisenchloridreaktion?

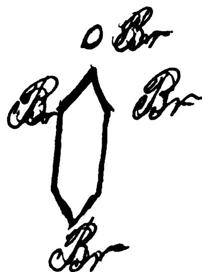
2. Liebermann'sche Reaktion zum Nachweis solcher Nitrosoverbindungen, die mit conc. H_2SO_4 erhitzt, HNO_2 abspalten: Ein Körnchen $NaNO_2$ wird mit ca. 0,5 g Phenol und wenig conc. H_2SO_4 erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in ziemlich viel Wasser aufgenommen und mit Alkali übersättigt: Blaufärbung. Zum Nachweis organischer Nitrosoverbindungen (Nitrosamine u. a.) kann die Reaktion hiernach nur dann verwandt werden, wenn dem zu untersuchenden Präparat keine freie salpetrige Säure anhaftet. Vergl. Capitel V, 14.

3. Verseifung eines Phenoläthers: 3 g Anisol werden im Druckrohr mit 20 ccm rauchender Salzsäure 5—6 Stunden auf 160—180° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres an der Gebläseflamme entweicht unter starkem Druck Chlormethylgas, das mit grüner Flamme brennt. Isolierung des Phenols aus der Reaktionsmasse!

Die Anwendung von Jodwasserstoffsäure statt Salzsäure bei dieser Methode gestattet eine quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe: Methode von Zeisel und Herzig (Monatshefte **6**, 989 und **7**, 406), die häufig für Konstitutionsfragen von Wichtigkeit ist.

Vereinzelt ist für die Verseifung säureempfindlicher Phenoläther an Stelle freier Säuren Kaliumbisulfat verwandt worden: v. Baeyer und E. Knorr, o-Nitrosophenol aus o-Nitrosoanisol, Ber. **35**, 3036.

löslich in Alkohol u. Äther



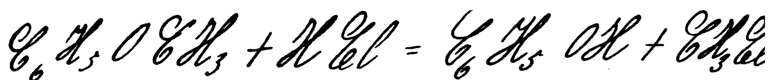
Violettfärbung mit Ferrichlorid



Nitrosophenol



Anisol

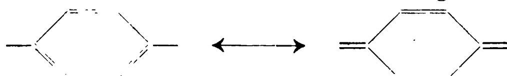


$$C_6H_5OCH_3 + HCl = C_6H_5OH + CH_3Cl$$

7. *Versuche mit mehrwertigen Phenolen.*

1. Verhalten des Hydrochinons gegen ammoniakalische Silberlösung? — Gegen Fehling'sche Lösung? (Benutzung als photographischer Entwickler.)
2. Oxydation einer Probe Hydrochinon mit $FeCl_3$; Abtreiben des Chinons mit Wasserdampf! Geruch? Krystallform? — Reduktion einer Probe Benzochinon zu Hydrochinon durch schweflige Säure!

   Man achte auf den so leicht eintretenden Bindungswechsel



   der für die Entstehung und das chemische Verhalten vieler Farbstoffe bedeutsam ist.

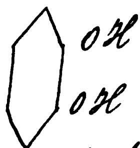
3. Eisenchloridreaktionen mit Resorcin und Phloroglucin ausführen! Chemischer Charakter der mehrwertigen Phenole?
4. Fichtenspahnreaktion einer Lösung von Phloroglucin in Salzsäure!

   Diese Reaktion dient in der Pflanzenphysiologie zum Nachweis verholzter Zellmembranen und beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit der sogenannten Lignine (Abkömmlinge aromatischer Aldehyde?) in der verholzten Membranschicht. Vergl. dazu Z. f. physiol. Chem. **27**, 141 und Ann. **254**, 329.

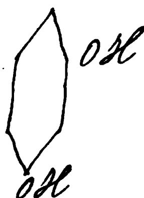
5. Pyrogallol (käufl. Entwickler) in Alkali lösen! Dunkelfärbung der Lösung an der Luft! — (Ursache? Verwendung in der Gasanalyse?)

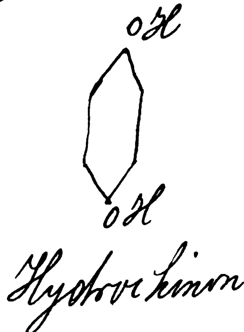
8. *Trennungsaufgabe.*

Ein Gemisch gewogener Mengen Phenol und Naphtalin (ca. 5—10 g) in die Bestandteile zerlegen! Man orientiere sich durch einen Vorversuch über das am zweckmässigsten einzuschlagende Verfahren, und verwende den Hauptteil des Gemisches zu einer annähernd quantitativen Trennung! Ausbeuten?

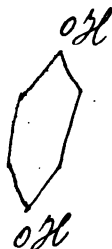


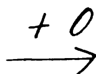
Brenzcatechin





Hydrochinon

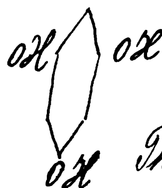




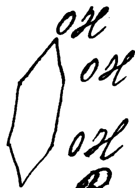




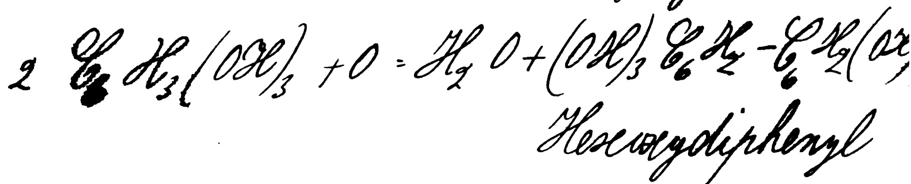
Chinon



Phloroglycin



Pyrogallol



$$2\; C_6H_3(OH)_3 + O = H_2O + (OH)_3C_6H_2 - C_6H_2(OH)_3$$

Hexaoxydiphenyl

Man löst das Phenol in NaOH haltigem Wasser u. filtriert das Naphtalin ab. das gelöste Phenol gewinnt man durch Ansäuern der wässrigen Lösung u. Ausäthern zurück.

Litteraturbeispiele
zum Capitel Alkohole und Phenole.

Zur Charakterisierung und Isolierung von Alkoholen benutzt man am häufigsten die Ueberführung des Alkohols in einen gut krystallisierten Säureester. Von solchen kommen ausser den Acetyl- und Benzoylverbindungen, die im Capitel X beschrieben werden, besonders Kohlensäureabkömmlinge in Betracht. Beispiele:

1) Phenylcarbaminsäureester aus Alkoholen mit Phenylisocyanat, A. W. von Hofmann u. Snape, Ber. **18,** 518, 2428.
2) Carbaminsäureester aus Alkoholen mit Harnstoffchlorid, Gattermann, Ann. **244,** 38.
3) Methode zur Abscheidung von öligen Alkoholen aus Gemischen mittelst Natrium und Phtalsäureanhydrid, Tiemann u. Krüger, Ber. **29,** 901.

Nachträge:

IV. Capitel.

Nitrokörper.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

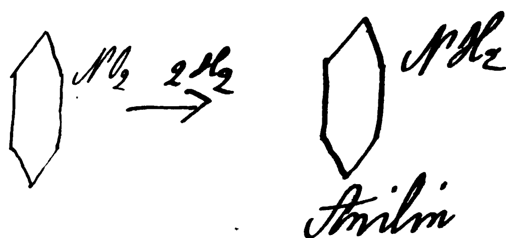
	Kp.	F.	*Kilopreis M.*
Nitrobenzol	Kp. 205°	F. 3°	—.45
o-Nitrophenol	„ 214°	„ 45°	8.—
p-Nitrophenol	—	„ 114°	10.—
Pikrinsäure	—	„ 122°	3.50
Pikrolonsäure	—	„ 116°	280.—
Nitromethan	„ 101°	—	180.—

1. *Nitrobenzol.*

1. Darstellung aus 1 g-Mol. Benzol nach E. Fischers Anleitung.
2. Reagirglasversuch: Reduktion einiger Tropfen Nitrobenzol zu Anilin durch Erwärmen mit einem Körnchen Zinn und conc. HCl und Identifizierung der Base durch die Chlorkalkprobe. Das entstandene Anilin wird mit Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Vermischen des Destillats mit überschüssiger Chlorkalklösung! (Ausführlichere Angaben über die Reduktion des Nitrobenzols siehe in Cap. V).

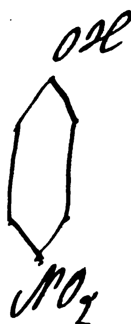
2. *o- und p-Nitrophenol.*

1. Darstellung aus ½ g-Mol. Phenol nach E. Fischers Anleitung. Die Isolierung des p-Nitrophenols aus der von der o-Verbindung befreiten Lösung wird zweckmässig in der Weise vorgenommen, dass man sie mit Tierkohle kurze Zeit



47g Phenol



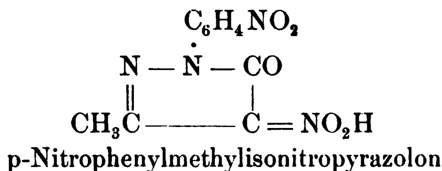


aufkocht und nach dem Filtrieren einengt, bis eine reichliche Krystallisation erfolgt. Zur Reinigung wird die p-Verbindung schliesslich aus Benzol umkrystallisiert.

2. Löslichkeit beider Präparate in Alkali und Natriumbicarbonat? — Farbe der Lösungen? — Vergleich mit Phenol!

3. *Pikrinsäure.*

1. Darstellung nach E. Fischers Anleitung.
2. Quantitative Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 20°: Pikrinsäure in siedendem Wasser lösen. Lösung auf 20° abkühlen und filtrieren! Einen Teil dieser gesättigten Lösung für spätere Versuche aufbewahren, den Rest in eine tarierte Platinschaale einwägen und eindampfen! Die Löslichkeit der Pikrinsäure ergiebt sich aus dem Gewichtsverhältnis des Rückstandes zur verdampften Lösung.
3. Pikrinsäure als Reagens auf Basen: Pikrat aus ca. 0,2 g Antipyrin und gesättigter Pikrinsäurelösung darstellen! — Schmp.? — Krystallform? — In ähnlicher Weise wie die Pikrinsäure kann die Pikrolonsäure



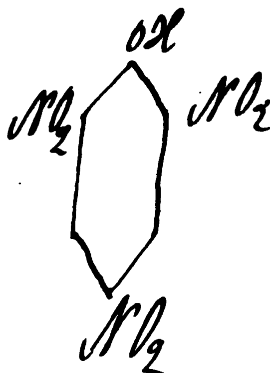
p-Nitrophenylmethylisonitropyrazolon

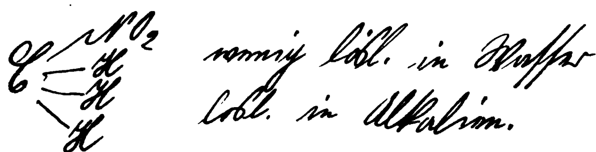
Verwendung finden.

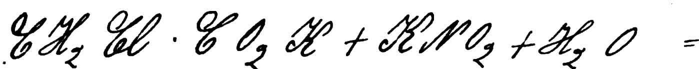
4. *Versuche mit Nitromethan.*

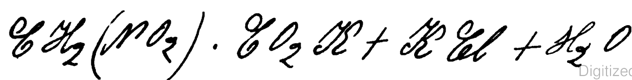
1. Löslichkeit in Wasser? Reaktion der Lösung? — Löslichkeit in kalter Sodalösung und Natronlauge?
2. Zur Darstellung des Natriumsalzes des Nitromethans löse man ein kleines Stückchen Natrium in absolutem Alkohol auf und füge nach dem Erkalten einige Tropfen Nitromethan hinzu. Die Lösung erstarrt bei genügender Konzentration

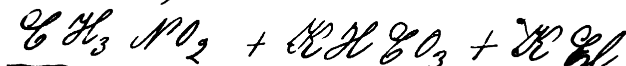
Nach dem Filtriren stark eindampfen u. mit Natronlauge 1:1 versetzen etc.



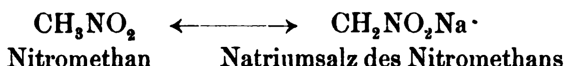




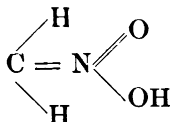




direkt, sonst nach Zugabe von wenig Aether zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes, das auf ein Stückchen Ton abgesaugt wird. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, eine intensive Rotfärbung, während eine wässerige Lösung des Nitromethans diese Eisenchloridreaktion nicht zeigt. Dies verschiedene Verhalten deutet darauf hin, dass Nitromethan und das von ihm sich ableitende Natriumsalz eine verschiedene Konstitution besitzen:

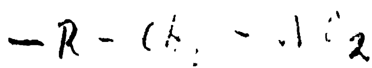


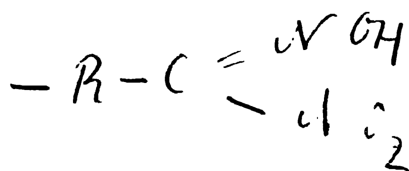
„Nitromethan ist eine ‚Pseudosäure'". Näheres über diesen Begriff siehe Ber. **32**, 575. — Die dem Natriumsalz entsprechende „echte Säure" von der Konstitution

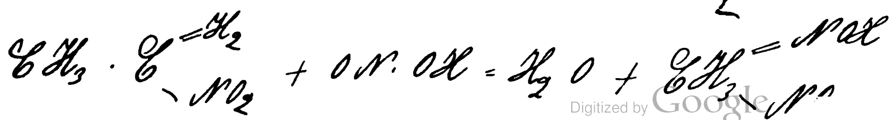


ist vorübergehend durch die Eisenchloridreaktion nachweisbar, wenn man folgendermassen verfährt: ein Pröbchen des Natriumsalzes wird in Eiswasser gelöst und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis eben Lakmuspapier gerötet wird. Giebt man jetzt sofort einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so verrät sich die Anwesenheit des Isonitromethans durch das Auftreten der Eisenchloridreaktion; schon nach ca. einer Minute tritt diese infolge der Umlagerung der saueren Form in das gewöhnliche Nitromethan nicht mehr auf.

3. Nitrolsäurereaktion: Einige Tropfen Nitromethan in wenig Natronlauge lösen, Lösung mit Natriumnitrit versetzen und unter Kühlung ansäuern! — ausäthern! — Aetherlösung mit einigen Tropfen Natronlauge durchschütteln: Rotfärbung der Natronlauge zeigt die Anwesenheit eines primären Nitroparaffins an.







Litteraturbeispiele
zum Capitel Nitrokörper.

1. Eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Nitrierungsmethoden siehe Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. Dieser Zusammenstellung sei noch angefügt: Einführung von Nitrogruppen in Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Methylengruppe mittelst Aethylnitrat und Natriumaethylat: Thiele, Nitrierung des Cyclopentadiens, Ber. **33,** 666; Wislicenus und Endres, Nitrierung des Benzylcyanids, Ber. **35,** 1755.
2. Beispiele für die Konstitutionsbestimmung von Verbindungen mit labilen Atomgruppen: vergl. die Litteraturbeispiele zu Cap. 11.

Nachträge:

V. Capitel.

Amine.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

						Kilopreis M.
Anilin	Kp.	183°				—.85
o-Toluidin	„	197°				1.25
p-Toluidin	„	198°	F.	45°		2.50
o-Phenylendiaminchlorhydrat		—		—		300.—
m-Phenylendiaminchlorhydrat		—		—		4.—
p-Phenylendiaminchlorhydrat		—		—		7.—
Diphenylamin	„	310°	„	54°		5.—
Dimethylanilin	„	192°		—		2.50
α-Naphtylamin	„	300°	„	50°		—.80
β-Naphtylamin	„	294°	„	112°		1.80
33 % Lösungen von	Methylamin					120.—
	Dimethylamin					100.—
	Trimethylamin					150.—
Hydrochlorate von	Methylamin					240.—
	Dimethylamin					200.—
	Trimethylamin					200.—
Tetramethylammoniumjodid						100.—
Piperidin	Sdp.	106°				250.—

Lektüre:

Sonderheft zu Ber. **35** (1902): Biographie A. W. von Hofmanns, von J. Volhard und E. Fischer. H. Caro, Ueber die Entwickelung der Teerfarbenindustrie, Ber. **25**, Ref. 955. A. v. Baeyer und V. Villiger, Dibenzalaceton und Triphenylmethan, Ber. **37**, 2848.

1. *Anilin.*

1. Darstellung aus 50 g Nitrobenzol nach E. Fischers Anleitung. Ueber die technische Methode der Anilindarstellung vergl. Ber. **27**, 1436 und 1815.

2. Reagirglasversuche: Aufschlämmen der Base in Wasser, Reaktion auf rotes Lakmuspapier? — Zutropfen von HCl bis zur Lösung der Base, Reaktion nach Zusatz des ersten Tropfens Säure? — Ausfällen der Base mit Natronlauge!
3. Einbringen eines Tropfens Anilin in überschüssige Chlorkalklösung oder Chlorkalk-Emulsion: (Chlorkalkreaktion, geeignet zur Erkennung des Anilins).
4. Uebergiessen der Base mit verdünnter H_2SO_4, — Isolierung des schwerlöslichen Sulfats, — Reaktion des Sulfats auf Lakmus-, Congo- und Tropaeolinpapier?

   Congo- oder Tropaeolinpapier wird zweckmässig als Indikator zum Nachweis der freien Säure beim Titrieren von aromatischen Basen verwandt.

5. Isonitrilreaktion: Anilin wird unter dem Abzug mit Chloroform und alkoholischer Kalilösung erwärmt.
6. Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz: Eine wässerige Lösung von Anilinchlorhydat mit einer Spur Kupfersulfat und etwas Kaliumchlorat versetzen! — Der Farbstoff scheidet sich in grünschwarzen Flocken ab.
7. Ungefähre Bestimmung der Löslichkeit des Anilins in Wasser: 0,5 ccm der Base werden in einem Messcylinder von 20 ccm durch allmählichen Zusatz von Wasser von 20° in Lösung gebracht.

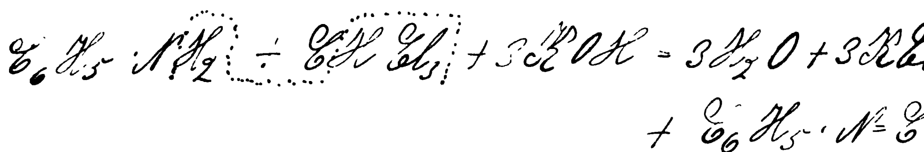
2. *Acetanilid.*

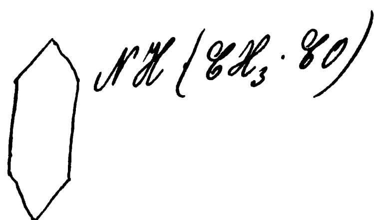
1. Darstellung aus 9,3 g Anilin nach E. Fischers Anleitung.
2. Verseifung von 4 g Acetanilid durch Kochen mit Natronlauge, — Isolierung und Wägung des Anilins!

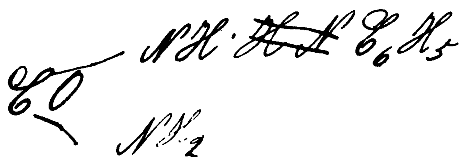
3. *Darstellung von Phenylharnstoff*

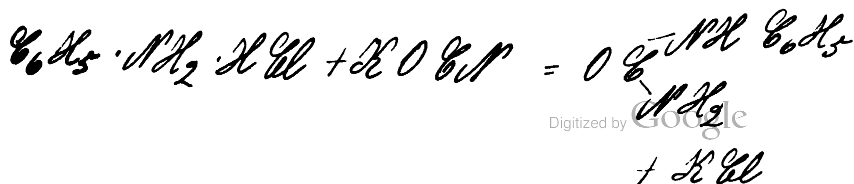
aus 0,93 g Anilin: Die Base wird in ein Mol. titrierter HCl gelöst und mit der konzentrierten wässerigen Lösung von einem Mol. Kaliumcyanat versetzt. — Der Harnstoff scheidet sich aus. — Ausbeute? Schmp.?

Kaum merklich besteht
Blaufärbung



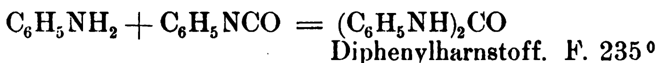






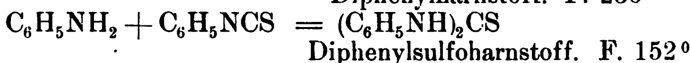
4. *Darstellung von Diphenylharnstoff bezw. Diphenylsulfoharnstoff*

durch Zusammengeben einiger Tropfen Anilin mit Phenylisocyanat bezw. Phenylsenföl:



$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCO = (C_6H_5NH)_2CO$$

Diphenylharnstoff. F. 235°



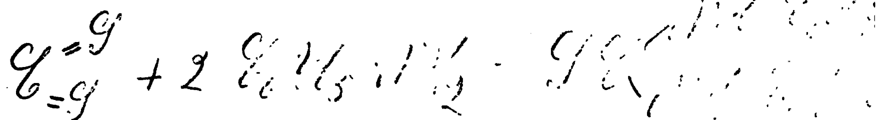
$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCS = (C_6H_5NH)_2CS$$

Diphenylsulfoharnstoff. F. 152°

Harnstoff- — bezw. Thioharnstoffabkömmlinge dienen häufig zur Charakterisierung von Basen!

5. *Darstellung von Fuchsin.*

1. 5 g eines Gemisches molekularer Mengen Anilin, o- und p-Toluidin werden mit ca. 15 g fein gepulvertem trockenen Sublimat und ca. 10 g überschüssigem Anilin im Oelbad 3—4 Stunden auf 170—175° erhitzt. Die resultierende tiefrot gefärbte Schmelze wird möglichst gut zerkleinert, in heissem Wasser aufgenommen und durch einen Dampfstrom von unveränderten Basen befreit. Beim Erkalten der filtrieren Lösung krystallisiert Rosanilinchlorhydrat in grünschillernden Krystallen aus.
2. Formaldehydprozess: Während die Fuchsinschmelze mittelst Sublimat als eines der ältesten Fuchsinverfahren (Verguin 1859) vorwiegend historisches Interesse besitzt, entspricht der nachfolgende Versuch dem technischen Formaldehydprozess:
   1,8 g Anilin werden unter Umschütteln und Kühlung mit 1,5 g 40 prozentiger Formalhehydlösung versetzt. Das nach kurzem Stehen erstarrte Anhydroformaldehydanilin $(C_6H_5N = CH_2)_3$ (F. 140°) wird auf Ton abgesaugt und zwischen Presspapier vom anhaftenden Wasser völlig befreit. Zur Ueberführung in Fuchsin vermischt man es mit 8 g trockenem Anilinchlorhydat, 5 g Anilin, 1 g festem Eisenchlorid und 1 g Nitrobenzol und erhitzt im Oelbad 3 Stunden lang auf 170°.



$$\mathrm{HCH_3\,(C_6H_4\cdot NH_2)(C_6H_4\cdot NH_2)(C_6H_3\langle^{NH_2}_{CH_3})} \;\; \mathrm{HCl} + 3O = \mathrm{C}\begin{cases} =\mathrm{C_6H_4=NH} \\ -\mathrm{C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl} \\ -\mathrm{C_6H_3\langle^{NH_2}_{CH_3}} \end{cases}$$

Fuchsin.

$$3\,\mathrm{C_6H_5\cdot NH_2} + 3\,\mathrm{H\cdot C\langle^{=O}_{-H}} = (\mathrm{C_6H_5\cdot N=CH_2})_3$$

Die Isolierung des Fuchsins aus der Reaktionsmasse geschieht in der oben angegebenen Weise. Ueber die Reaktionen des Fuchsins siehe unten Versuch 9.

6. *Versuche mit Diphenylamin.*

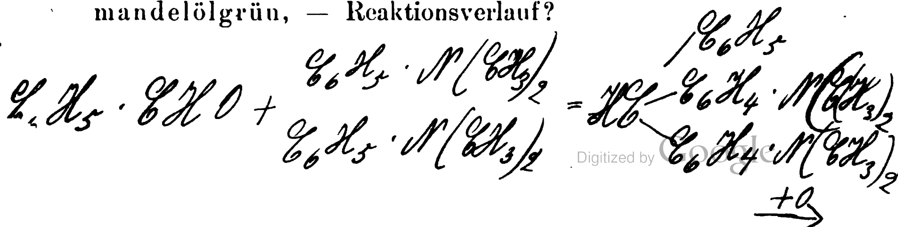
1. Diphenylamin in conc. H_2SO_4 lösen, — Lösung durch Wasser fällen! (Schwach basischer Charakter des Diphenylamins!)
2. Eine Spur der Base in conc. H_2SO_4 lösen und die Lösung mit einer äusserst verdünnten Salpetersäure überschichten! — Blauer Ring! (Empfindliche Reaktion auf HNO_3!) Ungefähre Grenze der Empfindlichkeit feststellen!

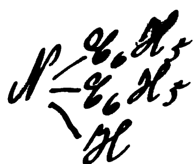
7. *Darstellung von Aethylanilin*

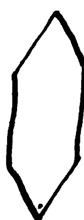
aus $^1/_2$ g-Mol.-Anilin nach E. Fischers Anleitung. Bei der Behandlung des Basengemisches mit salpetriger Säure ist auf gute Kühlung zu achten (Eisstückchen in die Lösung einwerfen!). Die Rückverwandlung des Aethylphenylnitrosamins in Aethylanilin wird zweckmässig mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt, da Zinn und Salzsäure eine theilweise Verharzung herbeiführen. Man löst das Nitrosamin in der 6—8fachen Menge Eisessig, gibt, ohne die heftige Reaktion zu mässigen, allmählich 2—3 Teile Zinkstaub hinzu und kocht zur Beendigung der Reaktion eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Die Isolierung der sekundären Base geschieht nach den beim Anilin gemachten Angaben.

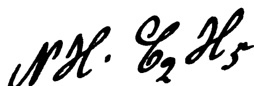
8. *Dimethylanilin.*

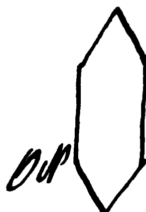
1. Darstellung von Nitrosodimethylanilin nach E. Fischers Anleitung.
2. Einige Tropfen Dimethylanilin mit etwas Benzotrichlorid und einem Körnchen $ZnCl_2$ erhitzen! — Bildung von Bittermandelölgrün, — Reaktionsverlauf?

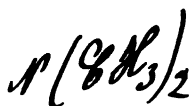






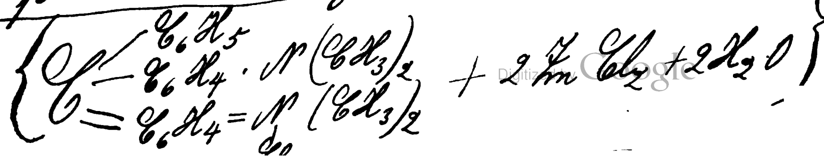






~~NO~~

p - Nitrosodimethylanilin



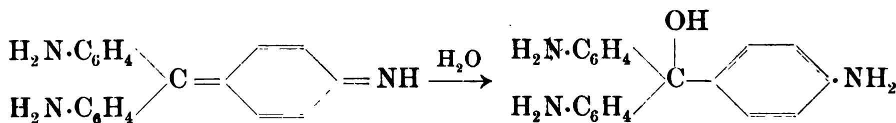
3. Oxydation des Dimethylanilins zu **Methylviolett**: die Oxydation, zu der die verschiedensten Oxydationsmittel Verwendung finden können, wird im Reagirglas zweckmässig durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Base mit Chloranil (Tetrachlorochinon) ausgeführt!)

9. *Versuche mit Triphenylmethanfarbstoffen.*

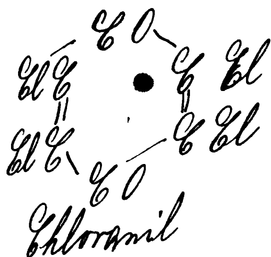
a) **Beispiele für basische Triphenylmethanfarbstoffe: Bittermandelölgrün, Fuchsine, Methylviolett.**

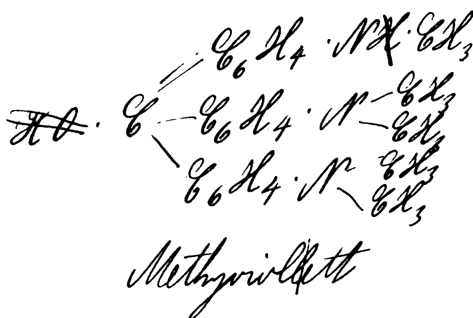
1. Die wässerige Lösung der Farbstoffsalze wird mit verdünnter Salzsäure versetzt. In allen Fällen tritt eine Veränderung der ursprünglichen Farbe ein, die auf der Bildung mehrsäuriger Salze beruht. Die aus dem Bittermandelölgrün und Fuchsin entstehenden zweisäurigen Salze sind schwach gelbbraun gefärbt; aus dem Methylviolett entstehen dagegen durch Säurezusatz zunächst die grüngefärbten zweisäurigen Salze, die auf Zusatz von mehr Säure die schwach gelbbraun gefärbten dreisäurigen Salze liefern. Beim Verdünnen mit Wasser oder vorsichtigem Alkalizusatz tritt in allen Fällen die ursprüngliche Farbe wieder auf.
2. Setzt man Natronlauge zu einer wässerigen Lösung von Parafuchsin (Diaminofuchsonimoniumchlorid), so bildet sich aus dem Farbsalz zunächst die chinoide Farbbase, das Diaminofuchsonimin (Homolka'sche Fuchsinbase), was daran zu erkennen ist, dass Benzol beim Schütteln mit der Lösung helle Bromfarbe annimmt und dass Kohlensäure daraus das Carbonat des Fuchsins fällt.

   Die Fuchsonimine sind unbeständig und verwandeln sich durch Aufnahme von Wasser zunächst in Carbinole:



   Methylalkohol wird unter Bildung des Methyläthers, Anilin unter Bildung des Anilids der betreffenden Carbinole addiert.


CO
C Cl
C Cl
CO
Cl C
Cl C
Chloranil


HO · C
C6H4 · NH · CH3
C6H4 · N CH3 CH3
C6H4 · N CH3 CH3
Methylviolett

Die Umwandlung des Fuchsonimins in das Carbinol kann man verfolgen, wenn man zwei weitere Proben einer wässerigen Lösung von Parafuchsin mit Natronlauge versetzt und die eine aufkocht, die andere 30 Minuten sich selbst überlässt. Beide Proben geben dann an Benzol keine Fuchsoniminbase mehr ab.

Aus den vollständig alkylierten Farbstoffen wie z. B. Bittermandelölgrün und Methylviolett werden durch Alkalizusatz an Stelle der Farbbasen direkt die unlöslichen Carbinolbasen ausgefällt.

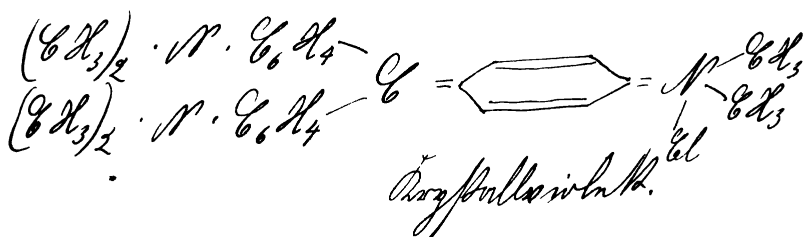
3. Darstellung des Krystallviolettcarbinolmethyläther (Hexamethyltriaminotriphenylcarbinolmethyläther) nach v. Baeyer u. Villiger, Ber. **37**, 2875:

„Eine methylalkoholische Lösung von Krystallviolett entfärbt sich auf Zusatz von Natriummethylat sofort, der gebildete Methyläther krystallisiert alsbald aus und wird aus heissem Holzgeist in flächenreichen Krystallen erhalten. Er löst sich leicht in Benzol und kommt aus der Lösung beim langsamen Verdunsten im luftverdünnten Raum in grossen farblosen rhombischen Tafeln heraus, welche im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bei 159°—160° schmelzen."

b) Beispiele für Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe:

Säurefuchsin, Alkaliblau.

Durch Einführung von Sulfosäuregruppen entsteht aus dem Fuchsin das leichter wasserlösliche Säurefuchsin. Der Farbstoff ist ein saures Salz der Trisulfosäure; die Lösung wird durch Säurezusatz nicht gefällt, durch Alkali infolge der Bildung des ungefärbten neutralen Salzes entfärbt. Die Erhöhung der Wasserlöslichkeit eines unlöslichen Farbstoffs durch Sulfurierung kann am Triphenylrosanilin verfolgt werden: die Monosulfosäure desselben, deren Natriumsalz im Alkaliblau vorliegt, wird durch Säurezusatz aus der Lösung des Farbstoffs unlöslich abgeschieden; die höher sulfurierten Produkte (Wasserblau, Baumwollblau u. a.) sind ziemlich bezw. sehr leicht löslich in Wasser.


(CH3)2 · N · C6H4
(CH3)2 · N · C6H4
C
N
CH3
CH3
Cl
Krystallviolett.

Näheres über die Konstitution dieser Farbstoffe vergl. in den Spezialwerken über organische Farbstoffe; z. B. Nietzki, Organische Farbstoffe, Georgievics, Farbenchemie, Schultz-Julius, Tabellarische Uebersicht.

10. *Versuche mit Phenylendiaminen.*

1. Proben der drei Hydrochlorate werden in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Man vergleiche die Empfindlichkeit der abgeschiedene Basen gegen den Luftsauerstoff! (Aehnlich verhalten sich die Amidophenole.) Verhalten der Salze beim Versetzen mit wässeriger Eisenchloridlösung?

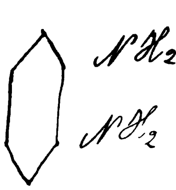
   Ueber die technische Bedeutung des m- und p-Phenylendiamins zur Erzeugung von Farbstoffen vergl. die oben angeführten Werke über Teerfarbstoffe.

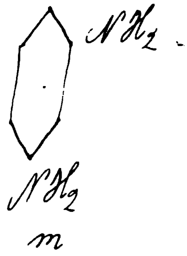
2. Phenanthrenchinon wird in Eisessiglösung mit etwas o-Phenylendiaminsalz und Natriumacetat erwärmt. Es scheidet sich das gelbgefärbte Chinoxalinderivat ab, das, auf Ton abgesaugt, sich mit einem Tropfen conc. HCl intensiv rot färbt.

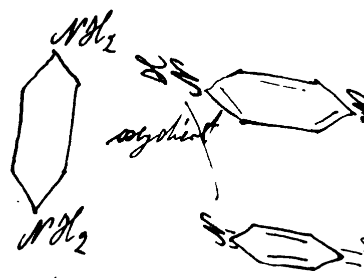
   Ueber die Verwendung dieser Chinoxalinprobe zum Nachweis von aromatischen Diaminen vergl. Ann. **237**, 342.

11. *Versuche mit aliphatischen Aminen. Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin.*

1. Geruch? — Alkalische Reaktion der käuflichen wässrigen Lösungen! — Austreiben der Basen durch Erhitzen der wässerigen Lösungen! — Anbrennen der Gase!
2. Kontrolle des Gehalts einer der käuflichen Lösungen durch Titration einer gewogenen Probe!
3. Sublimation des Methylaminchlorhydrats! — Löslichkeit der Salze in Wasser und Alkohol? — (Trennung von Salmiak.) — Reaktion der wässerigen Lösung?
4. Darstellung der Chloroplatinate von Methyl- und Dimethylamin, des Aurats von Trimethylamin! — Schmelzpunkte? — Krystallformen?
5. Gegeben ist eine unbekannte flüchtige Aminbase (ca. 1—3 g) in verdünnt salzsaurer Lösung. — Die Base ist qualitativ und annähernd quantitativ zu bestimmen.





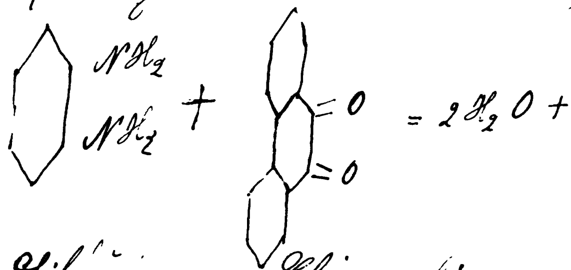


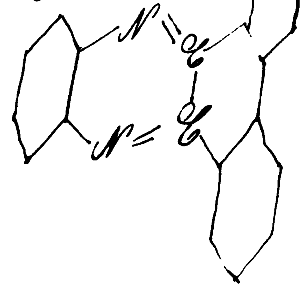
o

mit $FeCl_3$
Rothfärbung

m

p
durch Luftsauerstoff
oxydirt





Bildung von Chinoxalinen
mit o Diketonen.

$N \begin{cases} CH_3 \\ H \\ H \end{cases} HCl$ löslich in abs. Alkohol

$(CH_3 \cdot NH_2, HCl)_2 PtCl_4$

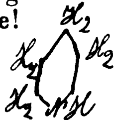
$(CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH, HCl)_2 PtCl_6$

$(CH_3)_3 N, HCl, AuCl_3$

Ausführung: Uebersättigen mit Natronlauge, — abdestillieren, so lange das Destillat alkalisch reagiert, — Titration mit HCl und Methylorange! — Eindampfen des mit HCl übersättigten Destillats in tarierter Platinschale, — Gewicht des Rückstandes? — Die Ergebnisse der Titration und Wägung sind zu vergleichen! — Identifizierung der Base durch das Chloroplatinat oder Aurat, — Pt- bezw. Au-Bestimmung.

12. *Tetramethylammoniumjodid.*

1. Löslichkeit des Tetramethylammoniumjodids in Wasser, Alkohol, Aether? — Reaktion der wässerigen Lösung? — Abscheiden aus der bei Zimmertemperatur gesättigten wässerigen Lösung durch Zugabe eines Stückchens festen Aetznatrons! Beim Kochen der Lösung ist keine Entwickelung von flüchtigen Aminbasen wahrzunehmen! — Entjoden der wässerigen Lösung mit in Wasser aufgeschlämmtem, gut ausgewaschenem Silberoxyd. — Reaktion des Filtrats? — Darstellung des Chloroplatinates der quaternären Base!
2. Isolierung eines quaternären Jodids: Jodmethyl (3—4 g) in einem nicht verschlossenen Gefäss mit konzentriertem alkoholischen Ammoniak mischen und zur Beendigung der Reaktion einige Zeit stehen lassen! — Isolierung des Tetramethylammoniumjodids aus der Reaktionsmasse!



13. *Versuche mit Piperidin.*

1. 2—3 gr Piperidin in der gleichen Menge Wasser lösen! — Reaktion der Lösung? — Abscheiden und Trocknen der Base durch Stangenkali im Tropftrichter, — Abheben! — Trocknen über BaO (wie stellt man BaO dar?), — Siedepunktsbestimmung!
2. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: Pröbchen in Wasser lösen, — Kochen, — Auffangen des Destillates im Reagirglas, — Reaktion des Destillats?
3. Aufgabe: Gegeben ca. 1 g Piperidin. Es ist ein zur Analyse geeignetes Salz aufzusuchen und zu analysieren

stark alkalisch

stärkere Base als NaOH

destillation mit NaOH, Tetramethylammonium hydroxyd ist eine stärkere Base als NaOH.

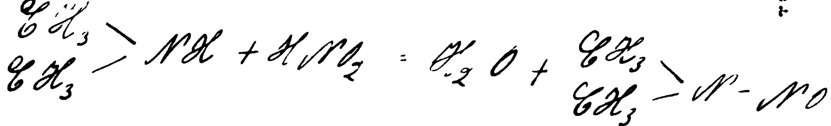
durch Glühen von Ba-nitrat
u. Hydroxyd

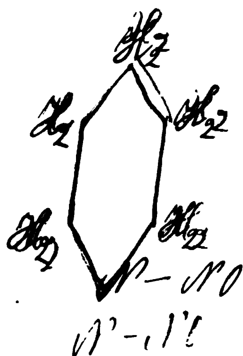
14. *Nitrosamine.*

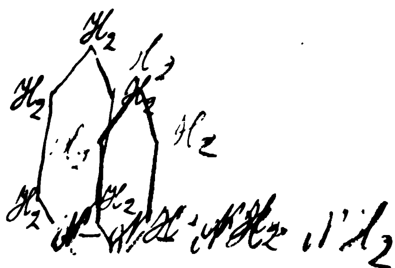
1. Beispiel: Darstellung von Nitrosopiperidin (Ann. 221, 298): 1 Teil Piperidin, mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, wird mit 3 Teilen 30prozentiger Schwefelsäure versetzt und in die kalte sauere Lösung allmählich eine konzentrierte Lösung von 2 Teilen Natriumnitrit unter beständigem Schütteln und Kühlen eingetragen. Das Nitrosamin scheidet sich dann als Oelschicht über der Salzlösung aus. Die Konzentration ist so gewählt, dass die Nitrosoverbindung durch das gebildete Sulfat ausgesalzen wird. Das Oel wird abgehoben, die Salzlösung mit Aether ausgeschüttelt, und die aetherische Lösung des Nitrosamins durch Schütteln mit wenig konzentrierter Kalilauge von der gelösten salpetrigen Säure befreit. Beim Verdunsten des Aethers erhält man das Nitrosamin als schwachgelb gefärbtes Oel, das ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter löslich in verdünnten Säuren (?) ist. Siedep. 215°. — Mit dem Präparat ist die Liebermann'sche Reaktion auszuführen!
2. Hydrazinprobe: Reduktion einer Probe des Nitrosamins durch Zinkstaub und verdünnte Essigsäure! — Die entstandene Hydrazinbase, das Piperylhydrazin, lässt sich aus der alkalisch gemachten Lösung durch Wasserdampf abblasen oder mit Aether extrahieren. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und kann durch Reduktion der Fehling'schen Lösung leicht nachgewiesen werden.

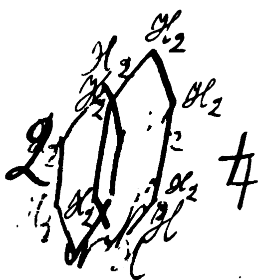
15. *Benzoylierung von Aminbasen.*

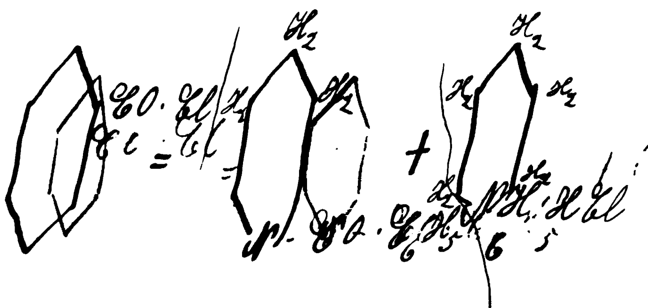
Beispiel: Benzoylpiperidin. Aus 4,3 g Piperidin ist in absolut-ätherischer Lösung durch Umsetzung mit frisch destilliertem Benzoychlorid (? g) Benzoylpiperidin neben Piperidinhydrochlorat darzustellen! Benzoylpiperidin (Schmelzp. 48°) wird bei diesem Versuch als dickliches, oberhalb 360° siedendes Oel erhalten, das nur schwierig krystallisiert.


CH3 > NH + HNO2 = H2O + CH3 > N-NO
CH3 / CH3


H2
H2
H2
H2
H2
N-NO


H2
H2
H2
H2




CO.Cl
Cl
H2
H2
H2
H2
HCl

Litteraturbeispiele
zum Capitel Amine.

1. Eine Zusammenstellung der zahlreichen Methoden zur Reduktion von Nitroverbindungen siehe Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. Ausserdem sei noch erwähnt die Reduktion mit Zinn und Eisessig; Beispiel: Ber. **15,** 2044, mit aetherischer Zinnchlorürlösung; Beispiel: Ann. **305,** 122; mit Zinkstaub und Chlorammonium oder Kochsalzlösung; Beispiel: Ann. **305,** 94.
2. Ammoniakabspaltung aus Aminbasen (Aminbase ⟶ Olefin) durch trockene Destillation des Chlorhydrats, Wallach, Cymol aus Pinylamin, Ann. **268,** 206; durch trockene Destillation des Phosphats, Harries, Ungesättigte Kohlenwasserstoffe aus Terpenbasen, Ber. **34,** 300.
3. Oxydation aliphatischer Aminbasen mit Sulfomonopersäure, Bamberger, Methylamin u. a., Ber. **35,** 4293.

Nachträge:

VI. Capitel.

Diazo- und Azoverbindungen.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

Anilin
Techn. Xylidin
„ R-Salz (β-Naphtol 3,6 disulfosaures Natron)
„ G-Salz (β-Naphtol 6,8 disulfosaures Natron)

sowie einige käufliche Azofarbstoffe:

Helianthin
Chrysoidin
Congorot.

Ferner:

Nitrosomethylurethan.

Lektüre:

Aliphatische Diazoverbindungen: Th. Curtius, Ueber Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe Ber. **29**, 759. H. von Pechmann, Ueber Diazomethan Ber. **27**, 1888 und **28**, 855.
Aromatische Diazoverbindungen. A. Hantzsch, Die Diazoverbindungen. Ahrens' Sammlung, Band VIII, Heft 1 und 2. A. W. von Hofmann, E. Fischer und H. Caro, Nekrolog auf P. Griess Ber. **24**, Ref. 1007.

1. *Diazotierung aromatischer Basen.*

1. Diazotierung von Anilin: $^1/_2$ g-Mol. Anilin wird in etwas mehr als der berechneten Menge (ca. 2,5 Moleküle HCl auf

SO_3H — OH — SO_3H

$-N(CH_3)_2$

$+$

HO_3S — OH

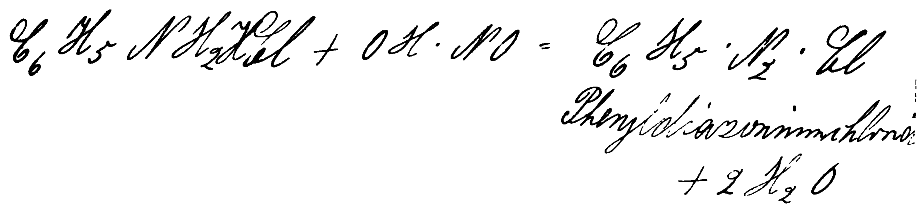
NHO_3S

$=$

$N = N$

HSO_3 $N(CH_3)_2$

Helianthin od. Tropäolin O



$$C_6H_5NH_2HCl + OH \cdot NO = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$$

Phenyldiazoniumchlorid

$+ 2H_2O$

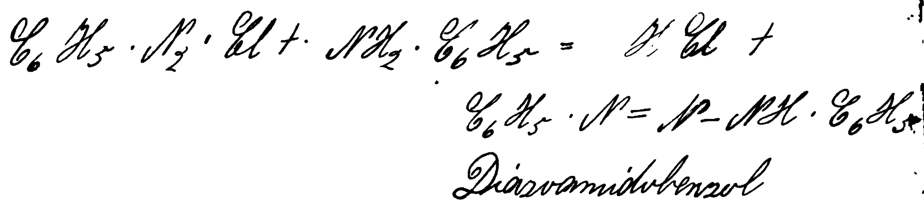
1 Molekül Anilin) verdünnter Salzsäure gelöst und diese durch Einwerfen von Eisstücken gut gekühlte Lösung durch allmähliches Zufügen von genau einem Molekül Natriumnitrit diazotiert. (Temperatur unter 5° halten!) Man führt die Diazotierung zweckmässig in einem starkwandigen Glas- oder Porzellangefäss aus; äussere Kühlung durch Eis oder Kältegemisch ist unnötig. Das Ende der Diazotierung wird durch Tüpfelproben erkannt: a) unvollständige Diazotierung wird durch die auf Zusatz von Natriumacetlösung eintretende Trübung angezeigt (Diazoamidobenzol); b) Ueberschuss an HNO_2 giebt sich durch Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen und ist zu vermeiden, wenn die Diazoverbindung zur Kuppelung mit Aminen und Phenolen in saurer Lösung bestimmt ist.

2. Versuche mit Phenyldiazoniumchloridlösung: Stickstoffentwickelung beim Kochen einer Probe!
Ausfällung von Diazoamidobenzol durch Zusatz von Natriumacetat- und Anilinchlorhydratlösung!
Erzeugung von Azofarbstoffen durch Zusammengeben der Lösung (Kuppelung!) mit Dimethylanilin und alkalischen Lösungen von α-Naphtol, R-Salz und G-Salz!

3. Die Hauptmenge der oben dargestellten Diazolösung wird zur Darstellung von Diazoamidobenzol verwandt nach E. Fischers Anleitung.

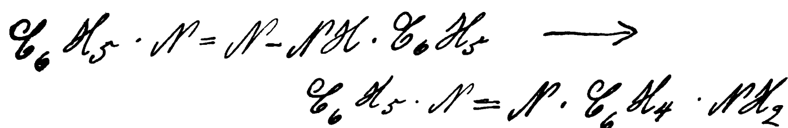
4. Ueberführung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol nach E. Fischers Anleitung.

5. Man überzeuge sich von den bei fehlerhafter Diazotierung eintretenden Erscheinungen:
   a) durch Diazotierung von $\frac{1}{50}$ g-Mol. Anilin wie oben, doch ohne Eiskühlung!
   b) durch Diazotierung von $\frac{1}{50}$ g-Mol. Anilin wie oben, doch unter Verwendung einer unzureichenden Menge (1—1,5 Mol.) Salzsäure.

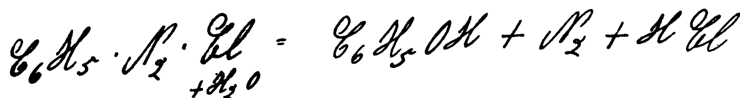


$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + NH_2 \cdot C_6H_5 = HCl + C_6H_5 \cdot N = N - NH \cdot C_6H_5$$

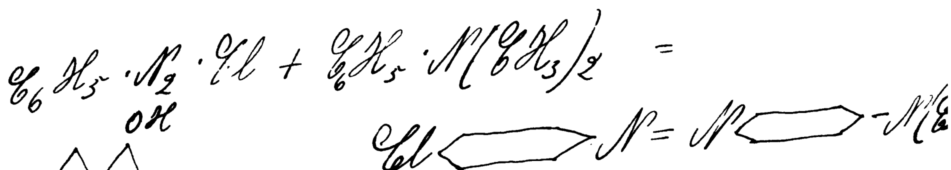
Diazoamidobenzol



$$C_6H_5 \cdot N = N - NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

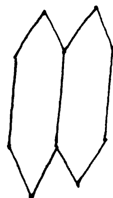


$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$$



$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 =$$

$$Cl - \langle\;\rangle - N = N - \langle\;\rangle - N(C$$



α Naphtol

2. *Sandmeyer'sche Reaktionen.*

Es wird abwechselnd eine der folgenden Reaktionen ausgeführt:

Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff: Benzol aus Anilin;

Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl: Phenol aus Anilin;

Ersatz der Diazogruppe durch Jod: Jodbenzol aus Anilin;

Ersatz der Diazogruppe durch Cyan: Tolunitril aus Toluidin.

Nähere Angaben über die Ausführung siehe in V. Meyer-Jacobsons Lehrbuch, II, 289 ff. oder Gattermann, Die Praxis des Organischen Chemikers.

3. *Darstellung von Azofarbstoffen.*

Es werden abwechselnd die technischen Farbstoffe Orange G und Ponceau R dargestellt.

Orange G.

153 g G-Natriumsalz (reichlich $\frac{4}{10}$ g-Mol.) werden in wenig Wasser gelöst, zur Befreiung von geringen Mengen Kalk- und Eisensalzen mit Soda alkalisch gemacht und filtriert. Man fügt 1 Liter 10 prozentige Sodalösung und 4 Liter gesättigte Kochsalzlösung hinzu und kuppelt bei gewöhnlicher Temperatur mit der folgendermassen bereiteten Diazoverbindung:

37,2 g Anilin werden unter Zusatz von Wasser und Eis in 90 ccm technischer (ca. 32 %) Salzsäure gelöst und bei 0° mit 200 ccm doppeltnormal Nitrit diazotiert (ca. 600 ccm Flüssigkeit). Etwa eine Minute nach dem Zusammengiessen von Diazo- und G-Salzlösung beginnt der Farbstoff auszukrystallisieren. (Gut umrühren!)

Ponceau R.

40 g R-Natriumsalz (reichlich $\frac{1}{10}$ g-Mol.) wird in Wasser gelöst, filtriert, mit Wasser und Eis auf 6 Liter Flüssigkeit

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl \xrightarrow[\text{mit Alkohol erhitzt}]{H_2} C_6H_6 + N_2 + HCl$$

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + HOH = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl$$

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot J = C_6H_5 \cdot J + N_2$$

NH_2

CH_3

Bei Cl, Br, CN verläuft die Reaktion in demselben Sinne nur bei Gegenwart der entsprechenden Kupferoxydulsalze

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + (NaO_3S)_2 C_{10}H_5 \cdot OH = HCl + (NaO_3S)_2 C_{10}H_4 (OH) \cdot N = N - C_6H_5$$

Orange G.

Erhalten 153 g Farbstoff.

Angewandt 4 g R-Salz

5 g Ausbeute

von 0° aufgefüllt und mit 15 ccm etwa 25prozentigen Ammoniaks versetzt. 12,1 g Xylidin werden unter Zusatz von Wasser und Eis in 22 ccm technischer Salzsäure gelöst und bei 0° mit 50 ccm doppeltnormal Nitrit diazotiert (ca. 400 ccm Flüssigkeit).

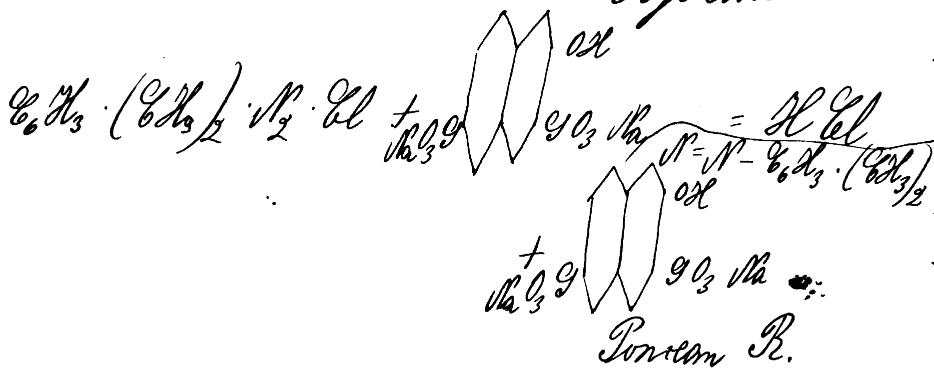
Der Farbstoff scheidet sich in diesem Falle nach dem Vermischen beider Lösungen erst auf Zusatz von Kochsalz aus.

4. *Versuche mit Azofarbstoffen.*

1. Beispiele für basische Azofarbstoffe: Amidoazobenzolchlorhydrat, Chrysoidin. Löslichkeit der Farbstoffe in Wasser? — Durch Kochsalzlösung fällbar? — Ausfällen der ätherlöslichen Farbbasen durch Zusatz von Alkali!
2. Beispiele für saure Azofarbstoffe: Methylorange, Congorot. Die wässerigen Lösungen der Farbstoffe mit Mineralsäure versetzen, Farbe der Lösung, bezw. der ausgefällten Farbsäure? (Verwendung dieser und ähnlicher säureempfindlicher Farbstoffe als Indikatoren.)
3. Verschiedene Verwandtschaft der Farbstoffe zur pflanzlichen und tierischen Faser: Ein Körnchen Chrysoidin wird im Reagirglas in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert. In die Lösung bringe man schmale Streifen a) eines Wollstoffs, b) eines ungebeizten Baumwollstoffs und und c) eines mit Tannin-Brechweinstein gebeizten Baumwollstoffs hinein und erhitze kurze Zeit zum Kochen. Nach dem Auswaschen zeigen sich nur die Proben a) und c) gefärbt, während sich auf b) fast gar kein Farbstoff niedergeschlagen hat. — Ein anderes Verhalten zeigt dagegen Congorot, als Typus der „substantiven Baumwollfarbstoffe“. Es färbt, zumal nach Zusatz von Kochsalz zum Farbbad, auch ungebeizte Baumwolle mit roter Farbe an.
4. Spaltung eines gegebenen unbekannten, einfacheren Azofarbstoffs vom Typus des Methylorange durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Isolierung der gebildeten Aminbase. Beispiele für diese Reaktion: Gattermann, Praxis d. org. Chem.; E. Fischer, Ber. **16**, 2235.

$C_6H_4(CH_3)_2$ Xylol

$C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2$ Xylidin



Chrysoidin $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix}$

Bismarckbraun $H_2N \cdot C_6H_4\, N=N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix}$

Phenylendiaminderivate.

Tannin $C_{14}H_{10}O_9$ gehört zu den Gerbsäuren.

$HSO_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$

Helianthin

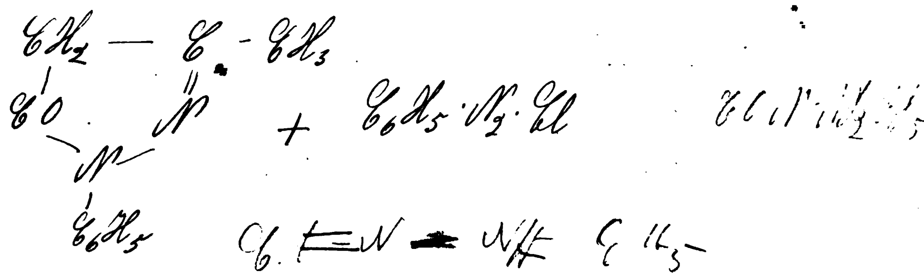
durch Erwärmen mit Schwefelammonium zerlegt in p-Aminodimethylanilin u. Sulfanilsäure

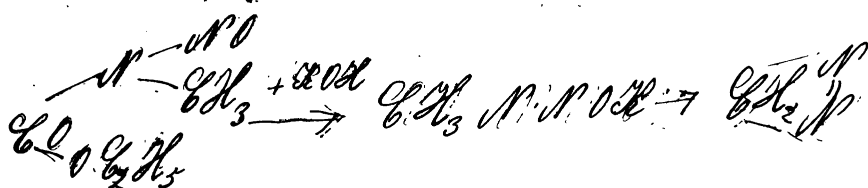
5. $\frac{1}{20}$ g-Mol. technisches Phenylmethylpyrazolon ist in Eisessiglösung mit der Diazolösung aus $\frac{1}{20}$ g-Mol. Anilin zu versetzen! Das resultierende Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons ist aus Eisessig umzukrystallisieren! — Schmp.?

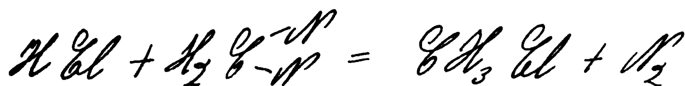
Die Kuppelung von Diazoverbindungen mit Phenylmethylpyrazolon eignet sich zum Nachweis kleiner Mengen von Diazoverbindungen, die auf diese Weise leicht in gut krystallisierte, zur Analyse geeignete Verbindungen übergeführt werden können.

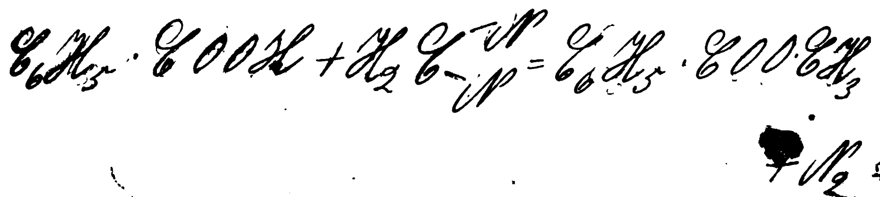
5. *Diazomethan.*

1. Darstellung: Unter dem Abzuge (Diazomethan ist giftig!) werden 3 ccm Nitrosomethylurethan zunächst mit ca. 30 ccm reinem Aether, dann mit 4 ccm einer 25prozentigen methylalkoholischen Kalilauge versetzt und am absteigenden Kühler auf dem Wasserbad erwärmt. Kölbchen und Kühler füllen sich bald mit gelben Dämpfen von Diazomethan und der überdestillierende Aether ist ebenfalls intensiv gelb gefärbt. Man unterbricht die Destillation, wenn der abtropfende Aether farblos ist.
2. Reagirglasversuche mit der erhaltenen Diazomethanlösung: Verhalten gegen conc. HCl? — Gegen ätherische Jodlösung? — Die Umsetzung verläuft so glatt, dass sie zur Titration einer Diazomethanlösung verwandt werden kann; vergl. Ber. **27**, 1888.
3. Methylierungen mittelst Diazomethan: a) Ein Pröbchen Benzoesäure wird in ätherischer Lösung mit der Diazomethanlösung versetzt bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet. Der Aether hinterlässt nach dem Abtreiben Benzoesäuremethylester. — Reaktionsgleichung? — b) Methylierung eines Phenols; ein Pröbchen fein zerriebenes Morphin wird in wenig Alkohol suspendiert und mit überschüssiger Diazomethanlösung versetzt. Allmählich geht alles unter Stickstoffentwickelung in Lösung. Nach dem Abtreiben des Lösungs-

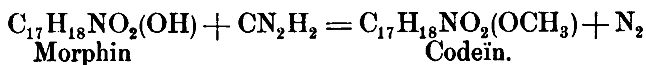

CH2 — C - CH3
CO N + C6H5·N2·Cl
N
C6H5


N—NO
N—CH3 + KOH → CH3 N:N OK → CH2 N N
CO O·C2H5


HCl + H2C–N–N = CH3Cl + N2


C6H5·COOH + H2C–N–N = C6H5·COO·CH3 + N2

mittels hinterbleibt fast reines Codeïn (Morphin F. 230°; Codeïn F. 153°).



$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{18}NO_2(OH)} + CN_2H_2 = \underset{\text{Codeïn.}}{C_{17}H_{18}NO_2(OCH_3)} + N_2$$

Litteraturbeispiele
zum Capitel Diazo- und Azoverbindungen.

1. Beispiel für die Darstellung fester Diazoniumsalze, E. Knövenagel, Ber. **23**, 2994; Modifikation dieses Verfahrens Hantzsch und Jochem, Ber. **34**, 3338.

Nachträge:

VII. Capitel.

Hydrazine.

[illegible] die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

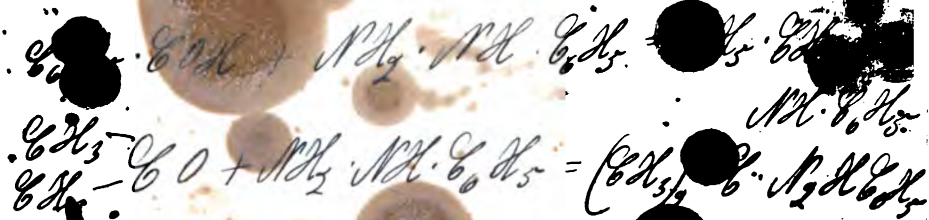
			Kilopreis
Phenylhydrazin	Kp. 241° [illegible]		10.—
Hydrazinsulfat	„	25[illegible]	70.—
[illegible]azidchlorhydrat	„	1[illegible]	~~350.—~~ 110.—

Lektüre:

E. Fischer: „Ueber die Hydrazinverbindungen“, Ann. **190**, 67. Th. Curtius und R. Jay: „Ueber das Hydrazin“, Journ. für prakt. Chem. **39**. 27. Th. Curtius: „Ueber „Stickstoffwasserstoffsäure“, Ber. **23**, 3023. J. Thiele: „Ueber Nitro- und Amidoguanidin“, Ann. **270**, 1. W. Wislicenus: „Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure“, Ber. **25**, 2084. P. Duden: „Darstellung des Hydrazins auf anorganischem Wege“, Ber. **27**, 3498.

1. *Phenylhydrazin.*

1. Darstellung der Base nach E. Fischers Anleitung.
2. Reagirglasversuche: Verhalten gegen Fehling'sche Lösung? Gegen ammoniakalische Silberlösung?
   Benutzung der Base als Reagenz auf Aldehyde und Ketone: Einige Tropfen Phenylhydrazin zusammenbringen mit etwa der gleichen Menge a) Benzaldehyd, b) Aceton, c) Acetessigester! Man erhält unter Wasserabspaltung bei a) ein


COH + NH2·NH·C6H5 =
NH·C6H5
CH3
CH3 — CO + NH2·NH·C6H5 = (CH3)2C·N2HC6H5

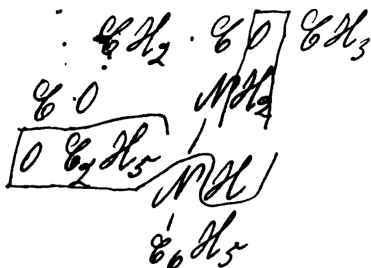
festes, bei b) und [redacted] ein öliges Hydrazon. — Bildung des Glucosazons durch Erwärmung der Base mit Traubenzucker in essigsaurer Lösung! Schmp.? Krystallform? — Ueber [redacted] Bedeutung dieser Reaktion vergl. E. Fischer, [redacted]r. **23**[redacted]4.

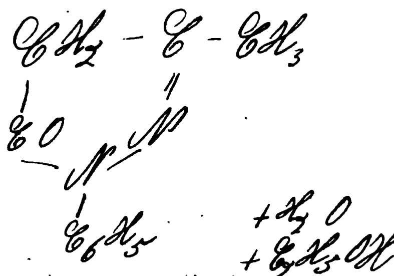
Das **Phenylhydrazin** wird bei diesen Reaktionen zuweilen durch andere **Hydrazinabkömmlinge** ersetzt. Beispiele: p-Bromphenylhydrazin Ber. **24,** 4221; p-Nitrophenylhydrazin Ber. **32,** 1806; Methylphenylhydrazin Ber. **35,** 959, 2626; β-Naphtylhydrazin Ber. **35,** 1841.

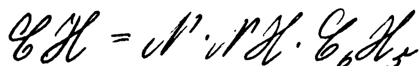
2. *Hydrazin.*

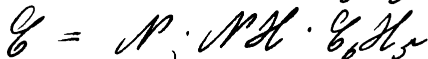
1. D[redacted]tellung von Hydrazinhydrat aus dem käuflichen Hydrazinsulfat nach Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 42, 522. — Bei der Verarbeitung grösserer Mengen (200 g) ist der loc. cit. beschriebene silberne Destillierapparat anzuwenden, kleinere Mengen des Sulfats (z. B. ½ g-Mol.) werden zweckmässig mit der berechneten Menge Barymhydroxydlösung umgesetzt. Die erhalte[redacted]efelsäure- und ba[redacted]freie Lösung wird zunächst aus ei[redacted]undkolben und schliesslich aus einem Fraktionierkolben destilliert; das Destillat wird in 4 Fraktionen — Kp. bis 101°; 101°—104°; 104—117°; [redacted]—119° — a[redacted]ngen.

[redacted]uche mit[redacted]azinhydrat: Gehaltsbestimmung einer [redacted]bei de[redacted]t[redacted]erhaltenen Fraktionen durch Titration! — Verh[redacted]r stark verdünnten Lösungen gegen Fehlingsche Lös[redacted]
Abscheidung des Sulfats aus der verdünnten Lösung! — Krystallfo[redacted] — Reaktion auf Lakmus?
Eine [redacted]rdünnte saure oder alkalische Hydrazinlösung mit einigen [redacted]ropfen Benzaldehyd durchschütteln! — Abscheidung des unlöslichen Benzalazins! (Empfindlicher Nach[redacted]eis des Hydrazins.) — Durch Kochen mit verdünn[redacted]H_2SO_4 wird das Benzalazin leicht wieder in die Komp[redacted]enten zerlegt!











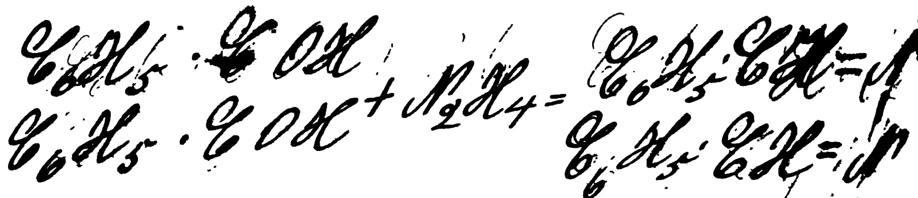
Destillation $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ mit $NaOH$ in Silbergefäßen

110 106–107

101

0,5 90

Titration mit $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 Indicator: Methyl-orange



$\frac{1}{10}$ g-Mol. des bei 119° siedenden Hydrazinhydrats mit etwas mehr als der berechneten Menge Baryumoxyd destillieren! Das wasserfreie Diamin siedet bei 113° und erstarrt in der Kälte zu einer bei 1° schmelzenden Krystallmasse (Lobry de Bruyn, Ber. **28**, 3085).

3. *Versuche mit Semicarbazidchlorhydrat.*

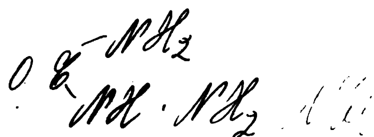
Löslichkeit des Semicarbazidchlorhydrats in Wasser? — In conc. HCl? — Verhalten gegen Fehling'sche Lösung? Ein Pröbchen des Salzes durch Kochen mit Natronlauge zerlegen! — Nachweis des gebildeten Hydrazins! — Ueber die Darstellung des Semicarbazids vergl. Ann. **283**, 1.

Litteraturbeispiele
zum Capitel Hydrazine.

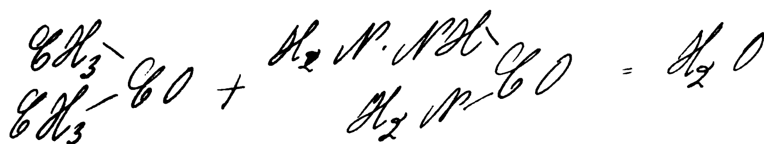
1. Beispiel für die Reduktion von Diazosalzen mittelst Zinnchlorür, V. Meyer und Lecco, Ber. **16**, 2976.
2. Reduktion von Phenylhydrazonen (Phenylhydrazon → Aminbase) mittelst Natriumamalgam, J. Tafel, Ber. **22**, 1854.
3. Ersatz der Carboxylgruppen durch die Amingruppe nach Curtius (Reaktionsfolge: Säure → Hydrazid → Azid → Urethan → Amin), Ber. **35**, 3239; Ber. **29**, 1166, Journ. f. prakt. Chem., **50**, 295.

Nachträge:

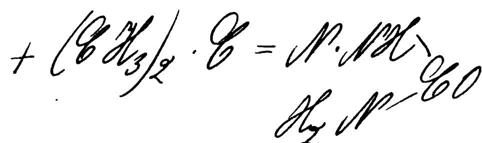
Darstellung des Hydrazin N_2H_4 nach F. Raschig mit NaOH Ber. 43, 1927



$$O{=}C{<}^{NH_2}_{NH \cdot NH_2}$$



$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + \frac{H_2N \cdot NH}{H_2N}{>}CO = H_2O$$



$$+ (CH_3)_2 \cdot C = N \cdot \frac{NH}{H_2N}{>}CO$$

Acetonsemicarbazon

VIII. Capitel.

Aldehyde.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

			Kilopreis M.
Benzaldehyd	Kp. 179°		4.40
Citral	„ 224°		6.80
Acetaldehyd	„ 21°		18.00
Aldehydammoniak		F. ca. 80°	25.00
Paraldehyd	„ 124°		9.00
Acetal	„ 104°		60.00
40%ige Formaldehydlösung			2.00
Trioxymethylen		F. ca. 171°	17.00

Lektüre:

J. Liebig: Ueber die Produkte der Oxydation des Alkohols, Ann. **14**, 133. A. W. Hofmann: Zur Kenntnis des Methylaldehyds, Ann. **145**, 357. A. Kekulé: Ueber einige Kondensationsprodukte des Aldehyds, Ann. **162**, 77.

1. *Benzaldehyd.*

1. Darstellung von Benzaldehyd aus ½ g-Mol. Benzylchlorid nach E. Fischers Anleitung. Um ein reines Präparat zu gewinnen, empfiehlt es sich, den Aldehyd schliesslich im Kohlensäurestrom zu destillieren.
2. Reagirglasversuche: Flüchtigkeit des Aldehyds mit Wasserdämpfen? — Ein Pröbchen auf einem Uhrglas stehen lassen; Entstehung von Benzoësäure! Vorgang? Vergl. dazu Ber. **33**, 1569. — Reduziert Benzaldehyd Fehling'sche Lösung? ammoniakalische mit einem Tropfen Alkali versetzte Silber-

Kochen von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$ mit einer Lösung von Kupfernitrat.

lösung? — Färbung von fuchsinschwefliger Säure durch einen Tropfen des Aldehyds!

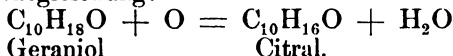
3. Kondensation von Benzaldehyd mit Ketonen durch verdünntes Alkali. Beispiel: Dibenzylidenaceton (L. Claisen, Ann. 223, 141): 20 g Benzaldehyd und 6 g Aceton werden in 400 ccm Wasser und etwa 250 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung mit 40 ccm 10prozentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit scheidet allmählich bei Zimmertemperatur einen Brei hellgelber Krystalle ab, die nach mehrtägigem Stehen abfiltriert und durch Krystallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt werden. Das Dibenzylidenaceton krystallisiert in hellgelben, monoklinen Tafeln, die bei 12° schmelzen; mit konzentrierter Salzsäure bildet es ein dunkelrotes („Halochromie"; vergl. Ber. **35**, 1190) unbeständiges Additionsprodukt, das durch Wasser wieder zerlegt wird, mit Brom ein farbloses bei ca. 208° schmelzendes Tetrabromid.

Von anderen Kondensationsmitteln, die bei der Vereinigung von Aldehyden mit Ketonen Verwendung finden, seien erwähnt gasförmige Salzsäure: Benzylidenacetessigester, Ann. **218**, 177; primäre oder sekundäre Aminbasen: Methylenbisacetessigester, bezw. Methylcyclohexanolondicarbonsäureester, Ann. **281**, 25, Ann. **323**, 83; **332**, 1, Ber. **29**, 172.

4. Synthese ungesättigter Säuren: Darstellung von Zimmtsäure durch die Perkin'sche Synthese (Ber. **8**, 1599; **10**, 68) nach E. Fischers Anleitung.

2. *Darstellung von Citral.*

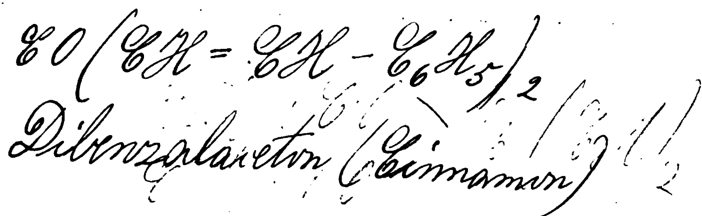
Reaktionsgleichung:



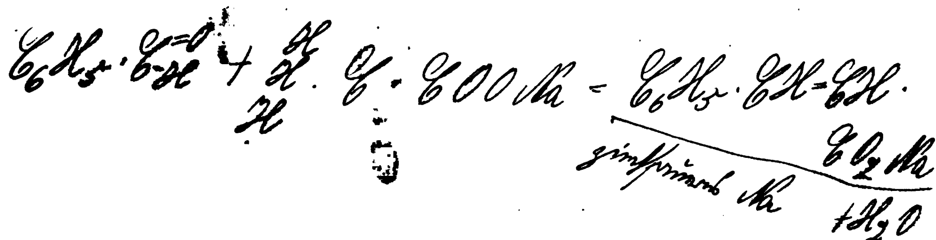
$$C_{10}H_{18}O + O = C_{10}H_{16}O + H_2O$$

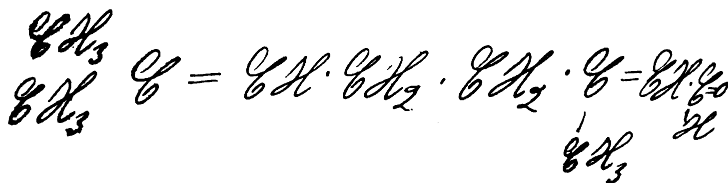
Geraniol — Citral.

30 g Geraniol werden in etwa dem vierfachen Volum Eisessig gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumbichromat, gelöst in der ausreichenden Menge warmen Wassers,


CO(CH = CH – C6H5)2
Dibenzalaceton (Cinnamon)

[illegible] der [illegible]


C6H5 · C=O –H + H H H C · COONa = C6H5 · CH=CH · CO2Na + H2O
geschmolzenes Na


CH3 CH3 C = CH · CH2 · CH2 · C = CH · C=O H
CH3

versetzt und kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, bis die Farbe der Flüssigkeit rein grün geworden ist. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasserdampf destilliert, die im Destillat abgeschiedene Oelschicht abgehoben und ihr durch Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung der Aldehyd entzogen. Schliesslich wird die gut abgepresste Bisulfitverbindung durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt und der Aldehyd durch Destillation gereinigt. Kp. 226°. — Citral reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und färbt fuchsinschweflige Säure rot.

3. *Versuche mit Acetaldehyd.*

1. Geruch? — Sdp.? [20,8] — Brennbarkeit? — Löslichkeit in Wasser? Alkohol? Aether?
2. Verhalten des Acetaldehyds gegen die typischen Aldehydreagentien?
3. ca. 1 ccm Aldehyd mit einigen Tropfen starker H_2SO_4 versetzen. Nach beendeter Reaktion (?) mit Wasser verdünnen; Paraldehyd bleibt ungelöst. — Man führe umgekehrt ein Pröbchen Paraldehyd (Kp. 105) durch Erwärmen mit einigen Tropfen conc. H_2SO_4 in den monomolekularen Acetaldehyd über! Dieser ist in einer eisgekühlten Vorlage aufzufangen.
4. Verhalten des Aldehyds beim Erwärmen mit Natronlauge?
5. Aldehydammoniak (Formel?) durch verdünnte H_2SO_4 zerlegen! — Aldehyd nachweisen! — Durch verdünnte Natronlauge zerlegen! — Ammoniak nachweisen!

4. *Versuche mit Acetal.*

1. Verhalten des Acetals gegen die typischen Aldehydreagentien?
2. Verhalten beim Erwärmen mit Natronlauge? — Mit verdünnter H_2SO_4? — Nachweis des gebildeten Aldehyds!

Wird von Alkalien nicht angegriffen, aber von Säuren leicht zerlegt.

bei 110 - 112° unter 12 mm Druck

Phenylhydrazin

$NaHSO_4$

$NH_2 \cdot OC \cdot NH \cdot NH_2$

eingedampft

$CH_3 \cdot COH + NH_3$

Fuchsinschwefl. Säure

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} -H \\ -OH \\ -SO_2ONa \end{matrix}$

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} -NH_2 \\ -OH \\ -H \end{matrix}$

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} =O \\ -H \end{matrix} + \begin{matrix} H\,OC_2H_5 \\ H\,OC_2H_5 \end{matrix}$

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} -OC_2H_5 \\ -OC_2H_5 \\ H \end{matrix}$

Acetal

$+ H_2O$

5. *Versuche mit Formaldehyd.*

1. Geruch der käuflichen, 40prozentigen Formaldehydlösung! Verhalten gegen die typischen Aldehydreagentien?
2. Eine Spur des festen Trioxymethylens durch Erhitzen vergasen! (Formaldehyddesinfektion, Formalinlampe.)
3. Einige ccm Formaldehydlösung sind mit überschüssigem Ammoniak einzudampfen! — Man vergleiche die hinterbleibende Base, das Hexamethylentetramin, in ihrem chemischen Verhalten gegen Alkalien und Säuren mit dem Aldehydammoniak!

   Die Reaktion ist geeignet zum Nachweis des Formaldehyds! Auch die Ueberführung in Trithioformaldehyd durch H_2S oder die Phloroglucinprobe (Ber. **32**, 2841) kann hierzu benutzt werden.

Litteraturbeispiele
zum Capitel Aldehyde.

1. Beispiel für die Acetalisierung von Aldehyden durch verdünnte alkoholische Salzsäure: E. Fischer und Giebe, Ber. **30**, 3053; desgl. mit naszentem Orthoameisensäureester, L. Claisen, **31**, 1010.
2. Zum Nachweis und zur Isolirung von Aldehyden dienen einige der Methoden, die beim Kapitel Ketone angeführt sind; als spezifische Aldehydreaktion gilt die Reaktion mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin (Bildung von Naphtocinchoninsäureabkömmlingen), Döbner, Ber. **27**, 352 und 2020.

Nachträge:

Bestimmung des $H \cdot C{=}O\,H$ durch Titration:
Oxydation mit doppelt-Normalnatronlauge
u. H_2O_2 zu $H \cdot CO\,OH$ und Zurücktitrieren
der Lauge

Vergl. Duden u. Scharff. Ann. 288, 218.
$(CH_2)_6N_4$ Hexamethylentetramin (Urotropin
Formin)

IX. Capitel.

Ketone.

Für die Versuche stehen die folgenden käuflichen Präparate zur Verfügung:

				Kilopreis M.
Aceton	Kp.	56,5°	. . . .	1,80
Benzophenon	„	305°	F. 26° resp. 48°	100,00
Campher	„	209°	„ 176° . . .	4,75
Acetylaceton	„	137°		100,00
Acetonylaceton	„	191°	„ —9° . . .	800,00

Lektüre:

Tiemann und Krüger: „Ueber Veilchenaroma", Ber. **26**, 2675.
A. v. Baeyer: Gutachten in dem Patentstreit über das Jonon (Berlin 1899, Schade's Buchdruckerei.)

1. *Versuche mit Aceton.*

1. Siedepunkt? — Brennbarkeit? — Löslichkeit in Wasser? Alkohol? Aether?
2. Einige ccm Aceton in Wasser lösen, durch Zugabe von Potasche aussalzen!
3. Verhalten des Acetons beim Durchschütteln mit conc. Natriumbisulfitlösung? — Verhalten gegen Fehling'sche Lösung? — Gegen ammoniakalische Silberlösung? — Gegen fuchsinschweflige Säure?

Trübschlammhaltige Wässer wird sehr schwach gerührt
(Abwasserreinigung)

4. Nachweis von Aceton in wässeriger Lösung, durch die Indigobildung beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und etwas o-Nitrobenzaldehyd! — Aufnehmen des Indigos in Chloroform! — Vorgang?
5. Aufgabe: Aus technischem „rohen Holzgeist“ oder einem künstlichen Gemisch von Methylalkohol und Aceton ist das Aceton zu isolieren! durch die Bisulfitverbindung

2. *Darstellung von Benzophenon*

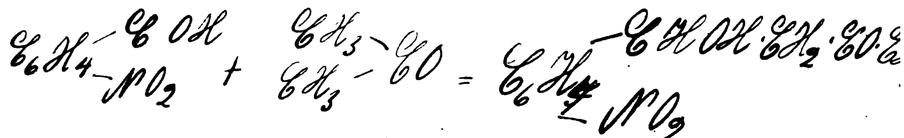
entweder nach E. Fischer's Anleitung durch Destillation von benzoesaurem Calcium oder durch Kondensation von Benzol mit Benzoylchlorid mittelst Aluminiumchlorid nach Gattermann's Praxis des organ. Chem. — Zur näheren Charakterisierung des zuweilen schwierig krystallisierenden Benzophenons kann das Oxim (Nädelchen vom Schmelzp. 140°) oder Phenylhydrazon (Nadeln vom Schmelzp. 137°) dienen. Ersteres erhält man beim Erhitzen des Ketons mit Hydroxylamin in Gegenwart von überschüssigem Alkali (1 g Keton, 1,2 g $NH_2OH \cdot HCl$, 2 g NaOH, in verdünnt alkoholischer Lösung), letzteres durch Vereinigung der Komponenten in alkoholischer Lösung.

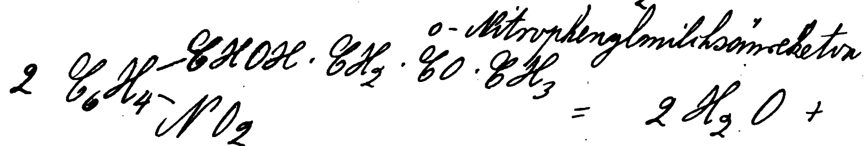
Seite 284.

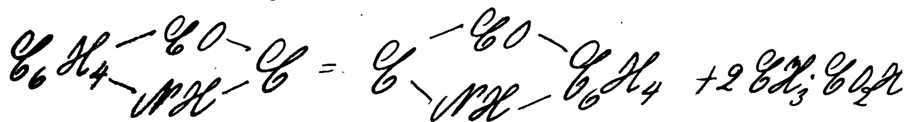
Zu demselben Zweck dienen die Semicarbazone: Beispiel Ber. **27,** 1918, **28,** 1956; ferner Thiosemicarbazone Ber. **35,** 1049 und Aminoguanidinabkömmlinge Ber. **27,** 1919.

3. *Isonitrosocampher.* Fp. 153°

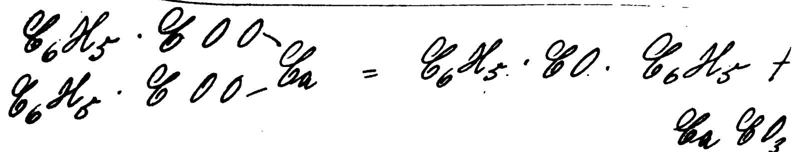
1. Darstellung (L. Claisen, Ann. 274, 73): 50 Campher werden in einem Rundkolben in etwa 250 ccm natriumtrockenen Aether gelöst und 14,6 g drahtförmiges Natrium zugegeben. Zu dem gut mit Eiswasser gekühlten Kolbeninhalt fügt man zunächst eine kleine Quantität Amylnitrit, dessen anzuwendende Gesamtmenge 39 g beträgt. Sofort färbt sich die Lösung gelb, ein leichtes Aufschäumen findet statt und

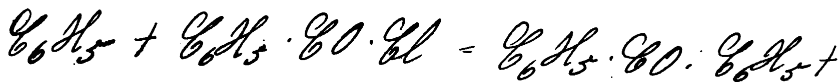


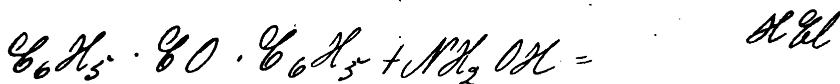


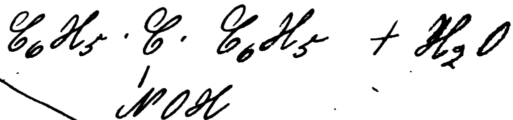


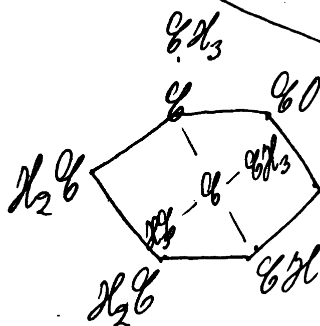
Indigoblau

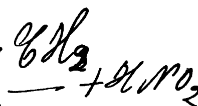


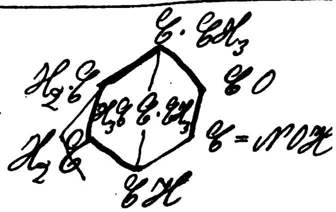








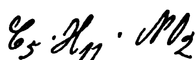


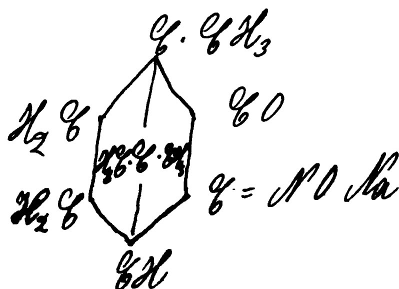


Isonitrosocampher

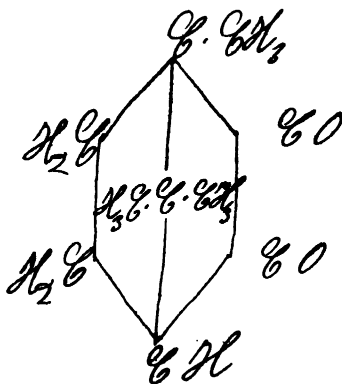
wenn so die Reaktion eingeleitet ist, kann die weitere Menge des Amylnitrits in grösseren Portionen zugegeben werden. Nur muss andauernd sorgfältig gekühlt und nach jedesmaligem Zufügen des Nitrits tüchtig umgeschüttelt werden. Nach etwa 15 Minuten ist die Reaktion beendet; die Mischung, in welcher sich ein Teil des entstandenen Natriumisonitrosocamphers fest abgeschieden hat, wird noch einige Stunden stehen gelassen und dann mit Eiswasser versetzt. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes wird zur Entfernung von Campher und Borneol ausgeäthert, vom gelösten Aether durch einen Luftstrom befreit und kalt angesäuert. Isonitrosocampher fällt als schwach gelbliche Masse aus, die zuweilen zuerst ölig ist, aber bald krystallinisch erstarrt. Sie wird zur Reinigung einmal aus einem geeigneten Lösungsmittel umkrystallisiert.

2. Reagirglasversuche mit Isonitrosocampher: Löslich in Natriumbicarbonat, bezw. aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure fällbar? — Ueberführung in Campherchinon: Ein Pröbchen des Nitrosoketons wird in wenig Eisessig gelöst und vorsichtig mit Nitrit versetzt. Bei gelindem Erwärmen beginnt eine lebhafte Entwickelung von Stickoxydul; nach Beendigung der Reaktion kann das entstandene Campherchinon durch Wasserdampfdestillation leicht isoliert werden. (Ann. **274**, 84.) — Reduktion der Isonitrosoverbindung: Eine Lösung des Isonitrosocamphers (ca. 1 gr anwenden) in überschüssiger Natronlauge 1:3 wird mit Zinkstaub versetzt und gelinde erwärmt, bis völlige Entfärbung eingetreten und die gebildete Base, der Aminocampher, als dicke Oelschicht auf der Lauge abgeschieden ist. Die Base hinterbleibt, mit Aether gesammelt, als wachsartige Masse, die beim Erwärmen Fehlingsche Lösung reduziert und sich beim Aufheben allmählich in eine krystallinische Masse (?) umwandelt. (Ann. **307**, 207.)





durch Kochen mit
verd. H_2SO_4



Kampferchinon Fp. 198°

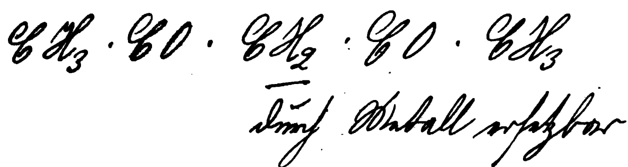
4. *Versuche mit Acetylaceton.*

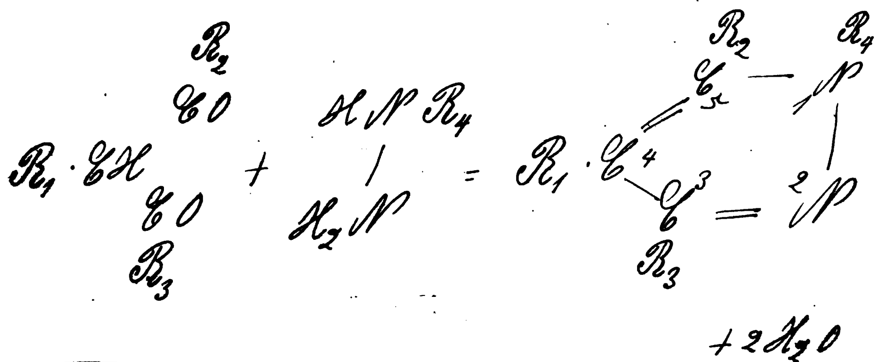
1. Schwach saurer Charakter des Diketons: a) Ein Pröbchen mit starker Natronlauge versetzen, Salzabscheidung! b) Einige Tropfen des Diketons in das charakteristische, in Ammoniak und in Mineralsäure leicht lösliche Kupfersalz verwandeln! — (Geeignet zur Erkennung und Abscheidung des Diketons.) c) $\frac{1}{20}$ g-Molekül in $\frac{1}{20}$ g-Molekül Normalalkali lösen und diese Lösung mit 100 ccm Aether durchschütteln! — Wägung des ätherlöslichen Anteils!
   Färbung des Diketons mit Eisenchlorid in wässeriger und in alkoholischer Lösung!
2. Ein Pröbchen des Diketons mit etwa der gleichen Menge Hydrazinhydrat versetzen! — Vorgang? — Identifizierung des Reaktionsproduktes durch den Schmelzpunkt!

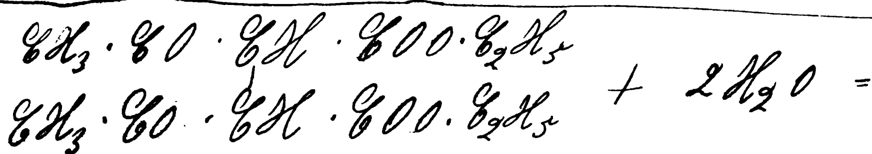
3,5 Dimethylpyrazol

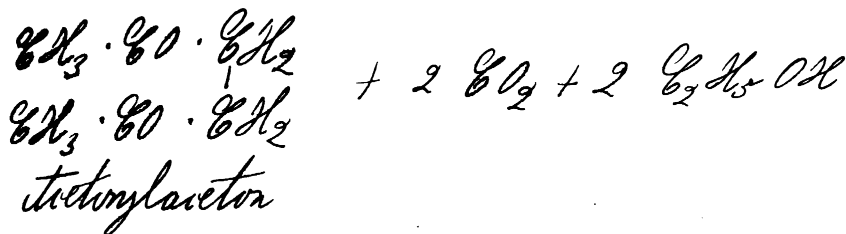
5. *Acetonylaceton.*

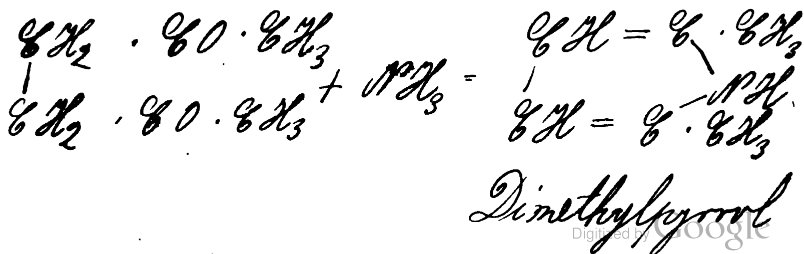
1. Darstellung (L. Knorr, Ber. **33**, 1219): 100 gr β-Diacetbernsteinsäureester werden mit 600 g 20prozentiger Potaschelösung im Rundkolben eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es resultiert eine klare gelbgefärbte Lösung, aus der der grösste Teil des gebildeten Diketons durch Zusatz von Potasche (ca. 130 g) als Oelschicht abgeschieden werden kann. Den Rest gewinnt man aus der wässerigen Mutterlauge durch dreimaliges Ausziehen mit je 100 ccm Aether. Man vereinigt die verschiedenen Portionen, trocknet nochmals mit Potasche und destilliert unter gewöhnlichem Druck. Sdp. 191°. Ausbeute 76—80 % der Theorie.
2. Reagirglasversuche: Man vergleiche das Acetonylaceton in seinem Verhalten gegen Natronlauge und Eisenchlorid mit dem Acetylaceton!
   Eine Probe wird mit einer Lösung von Ammoniak in überschüssigem Eisessig erwärmt! Es bildet sich das Dimethylpyrrol, das einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn rot färbt. Empfindliche Reaktion zum Nachweis von γ-Diketonen.


CH3 · CO · CH2 · CO · CH3
durch Metall ersetzbar


R2
CO
R1 · CH
CO
R3
+
HNR4
H2N
=
R2
C5
R4
N
R1 · C4
C3
2 N
R3
+ 2 H2O


CH3 · CO · CH · COO · C2H5
CH3 · CO · CH · COO · C2H5
+ 2 H2O =


CH3 · CO · CH2
CH3 · CO · CH2
+ 2 CO2 + 2 C2H5 OH
Acetonylaceton


CH2 · CO · CH3
CH2 · CO · CH3
+ NH3 =
CH = C · CH3
NH
CH = C · CH3
Dimethylpyrrol

Litteraturbeispiele
zum Capitel Ketone.

1. Nachweis von Ketonen durch Ueberführung in Superoxyde und deren Umwandlungsprodukte, v. Baeyer und Villiger, Ber. **32,** 3625; **33,** 124; in gefärbte Nitrosoverbindungen, Piloty und Stock, Ber. **35,** 3099.
2. Beispiele für die Regenerierung von Ketonen aus ihren Semicarbazonen durch Mineralsäuren: Ber. **35,** 2047; mittelst Benzaldehyd: Ann. **302,** 329; durch Phtalsäureanhydrid: Ber. **33,** 3721.
3. Ueberführung von Ketonen in die entsprechenden Aminbasen ($CO \rightarrow CHNH_2$): durch Reduktion der Ketoxime, Beispiel: Goldschmidt, Ber. **19,** 3232, **20,** 728.
4. Beispiele für die Wasserabspaltung aus Oximen (Oxim → Nitril), sowie Umlagerung von Oximen durch sauere Reagentien (H_2SO_4, P_2O_5, PCl_5 u. a.). (Beckmannsche Umlagerung), Beckmann, Ann. **252,** 1; Wallach, Ann. **278,** 302; **309,** 6; **312,** 171.

Nachträge:

X. Capitel.

Carbonsäuren.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

				Kilopreis Mk.
Abs. Ameisensäure, spez. Gew. 1,22,	Kp. 101°			18.—
25 %ige Ameisensäure, spez. Gew. 1,06			. . .	1.10
Essigsäure, wasserfrei,	Kp. 118°	F. 16,7°	. .	—.50
„ wasserhaltig, ca. 90 %			. . . . .	1.70
Natriumacetat, krystallisiert			. . . .	—.30
„ geschmolzen			. . . .	1.10
Acetylchlorid	Kp. 55°		. . . . .	6.50
Essigsäureanhydrid . .	„ 137°		. . . . .	10.—
Essigester	„ 77°		. . . . .	3.50
Chloressigsäure	„ 186°	F. 62°	.	3.50
Oxalsäure	—	„ {101° 189°	.	—.50
Malonsäure	—	„ 132°	.	40.—
Benzoësäure	„ 250°	„ 120°	.	3.50
Benzoësäureäthylester .	„ 213°	—	.	9.50
Benzoylchlorid . . .	„ 198°	—	.	3.75
Phtalsäure	—	„ 213°	.	12.—
Phtalsäureanhydrid . .	„ 284°	„ 128°	.	5,50

Lektüre:

H. Kolbe, Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen, Ann. **69**, 257 (1849); V. Meyer-Jacobson's Lehrbuch I, 339, Industrielle Bedeutung und Gewinnung der Fettsäuren.

1. *Versuche mit Essigsäure.*

1. Brennbarkeit des Dampfes? — Man schüttle eine verdünnte Essigsäure mit Aether aus und überzeuge sich, dass der

Aether beträchtliche Mengen der Säure aufgenommen hat!

Die Löslichkeit der Essigsäure in Aether ist zu berücksichtigen bei der Isolierung von Substanzen aus essigsauren Lösungen!

2. Fällung des zur Identifizierung der Essigsäure geeigneten, in Ammoniak leicht löslichen Silbersalzes! — Krystallform?
3. Ueberführung der Essigsäure in Essigester durch Erwärmen einiger Tropfen Säure mit Alkohol und conc. H_2SO_4!

Reaktion, geeignet zum Nachweis der Essigsäure!

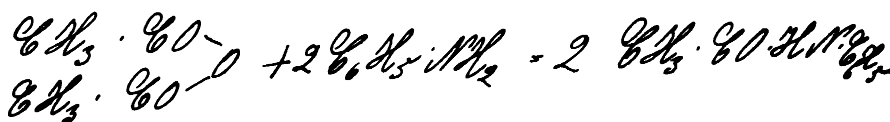
2. *Versuche mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid.*

Die Versuche sind unter dem Abzug auszuführen, da diese Substanzen die Schleimhäute stark angreifen!

1. Siedepunkt? — Verhalten kleiner Proben beim Zusammenbringen mit Wasser? — mit Alkohol?
2. Ein Pröbchen Anilin durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Acetanilid überführen! (Vergl. Cap. V, Versuch 2.)

3. *Versuche mit Ameisensäure.*

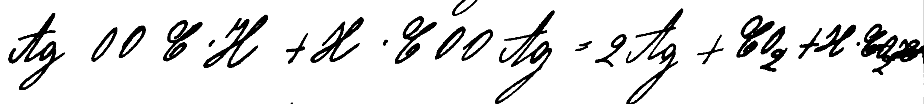
1. Man vergleiche die wasserfreie Ameisensäure (spez. Gew. 1,22) in ihren physikalischen Eigenschaften (Geruch, Schmelzpunkt, Siedepunkt) mit dem Eisessig! — Wie wird wasserfreie Ameisensäure dargestellt?
2. Wie verhält sich verdünnte Ameisensäure beim Destillieren? (Vergleich mit wässerigen Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure.) — Fällung des charakteristischen Blei- und Silbersalzes der Ameisensäure! Verhalten des letzteren beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung? — Nachweis der Säure in sehr verdünnter wässeriger Lösung durch Reduktion von Quecksilberchloridlösung!
3. Ein Pröbchen wasserfreier Ameisensäure mit conc. H_2SO_4 erwärmen! Anzünden des entweichenden Gases! Vorgang?

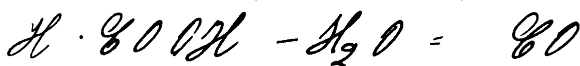


Ameisens. Fp. 8,6 Sp 99,9 Wasser Alk. Äther ∞ l. l.

Essigs. " 17 " 119 ∞ l. l.

Zerlegung des Bleisalzes durch H_2S.





4. *Verseifung eines Fettes und Isolierung der flüchtigen Fettsäuren.*

Aufgabe: Unterscheidung von Butterfett und Margarine durch die Reichert-Meissl'sche Zahl:

a) ca. 20 g Butter sind zunächst durch Schmelzen auf dem Wasserbade zu entwässern. 5 g des klaren Butterfettes werden dann mit 2 ccm 50prozentiger Natronlauge und 10 ccm Alkohol durch kurzes Kochen am Rückflusskühler verseift; der Alkohol wird nach beendeter Verseifung auf dem Wasserbad verjagt, die Seife in 100 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm H_2SO_4 1 : 10 versetzt. Man destilliert jetzt von der sauren Lösung im Ganzen 110 ccm ab und titriert 100 ccm des filtrierten (?) Destillates mit $\frac{1}{10}$ n-NaOH und Phenolphtaleïn. Die Anzahl der verbrauchten ccm mit 1,1 multipliziert, liefert die Reichert-Meissl'sche Zahl.

b) Dieselbe Bestimmung ist in gleicher Weise mit Margarine auszuführen!

Näheres über die praktische Bedeutung dieser Bestimmung findet man z. B. in „F. Elsner, Praxis des Chemikers".

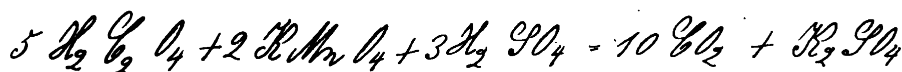
5. *Versuche mit Oxalsäure.*

1. Beobachtung des doppelten Schmelzpunktes der krystallisierten Oxalsäure bei vorsichtigem Erhitzen! — Sublimieren der entwässerten Säure! — Nachweis der bei raschem Erhitzen reichlich auftretenden Ameisensäure!
2. Löslichkeit der wasserfreien Säure in Aether?
3. Verhalten der Säure gegen Kaliumpermanganatlösung? Verwendung in der Maassanalyse? Verhalten beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4? — Nachweis der gasförmigen Zersetzungsprodukte! (Vergleiche dieses Capitel, 3.)

6. *Darstellung von Malonsäure*

nach E. Fischers Anleitung. Um eine befriedigende Ausbeute an Malonsäure zu erzielen, empfiehlt es sich, die nach

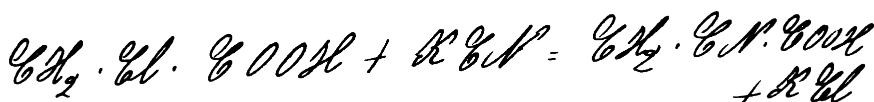
Titration der flüchtigen Fettsäuren.



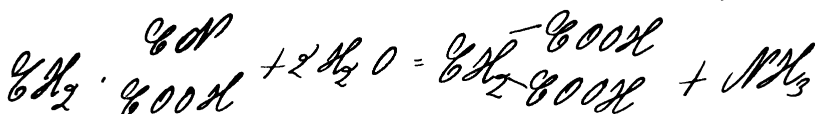
$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$



$$\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + CO + H_2O$$



$$CH_2 \cdot Cl \cdot COOH + KCN = CH_2 \cdot CN \cdot COOH + KCl$$



$$CH_2 \cdot \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + 2\,H_2O = CH_2 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3$$

der Verseifung des Nitrils resultierende Reaktionsmasse in einer Platinschaale völlig zur Trockne zu bringen und den gut zerriebenen Trockenrückstand am Rückflusskühler mit Aether auszukochen.

7. *Versuche mit Benzoësäure.*

1. Löslichkeit in den wichtigsten Lösungsmitteln? — Krystallform der aus Wasser krystallisierten Säure? — Schmelzpunkt? — Sublimation einer Probe auf dem Wasserbade! — Flüchtigkeit mit Wasserdampf!
2. Es ist ein geeignetes Salz darzustellen und zu analysieren!

8. *Benzoylchlorid.*

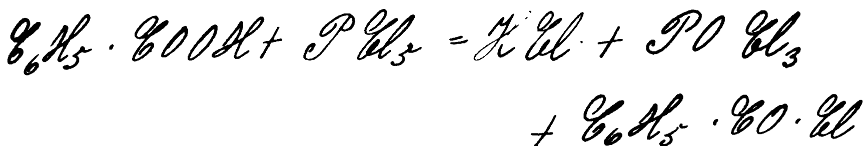
1. Darstellung von Benzoylchlorid nach E. Fischers Anleitung.
2. Verhalten des Benzoylchlorids gegen Wasser? — gegen Alkohol? — gegen wässeriges Ammoniak?
   Benzoylierung des Phenols nach der Methode von Schotten-Baumann: Ein Pröbchen Phenol wird in verdünnter Natronlauge gelöst und unter gelindem Erwärmen mit einigen Tropfen Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich der Benzoësäurephenylester als dickes, beim Abkühlen leicht krystallinisch erstarrendes Oel ab.

   Die Schotten-Baumann'sche Methode dient zum Nachweis und zur Abscheidung von Alkoholen, Phenolen, Aminbasen, Aminosäuren und verwandten Verbindungen. Ueber verschiedene Modifikationen der Methode vergl. L. Claisen, Ber. **27,** 3182; Ber. **31,** 1023; Einhorn und Hollandt, Ann. **301,** 95; E. Fischer, Ber. **32,** 2453.

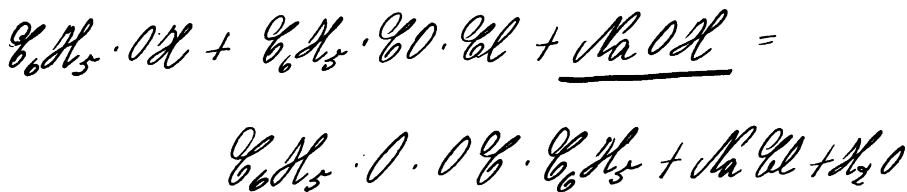
9. *Versuche mit Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid.*

1. Ein Pröbchen Phtalsäure im Reagirglas schmelzen! Vorgang? Die geschmolzene Masse oder das in langen Nadeln

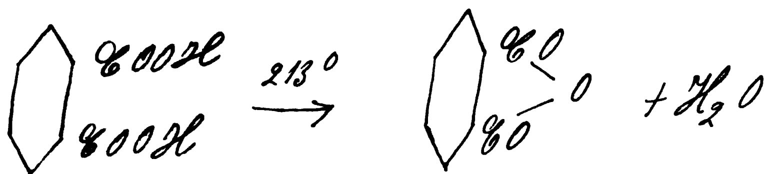
fast unl. in Wasser
l. in Alkohol u. Äther



$$C_6H_5 \cdot COOH + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$$



$$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + \underline{NaOH} = C_6H_5 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5 + NaCl + H_2O$$



krystallisierende Sublimat löst sich in verdünntem Alkali erst beim Erwärmen auf.

2. Darstellung des Fluorescëins nach E. Fischers Anleitung.

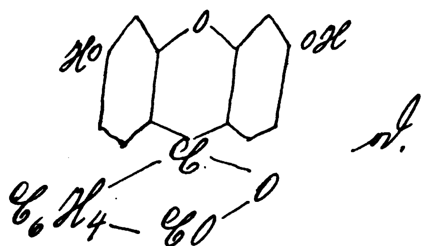
10. *Aufgabe:*

Bestimmung der Basizität einer unbekannten Säure von gegebenem Molekulargewicht, bezw. Ermittelung des Molekulargewichts bei gegebener Basizität.

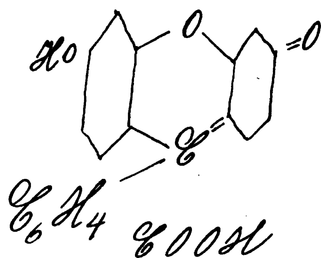
Litteraturbeispiele
zum Capitel Carbonsäuren.

1. Ueber die Affinitätskonstanten organischer Säuren und ihre Benutzung zu Konstitutionsbestimmungen vergl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 170, 241, 369; sowie Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen und Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.
2. Ueber die Bestimmung der Basizität einer Säure aus der Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes vergleiche W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 901 sowie die vorstehend genannten Werke.
3. A. W. Hofmanns Methode zur Ueberführung von Carbonsäuren in Aminbasen, Ber. **16**, 558. **17**, 1496 und 1920.
   Ueber dieselbe Umwandlung nach Curtius vergl. die Litteraturbeispiele zu Cap. VII.

Nachträge:



od.



Fluoresceïn

XI. Capitel.

Mehrwertige Verbindungen gemischter Funktion.

Für die Versuche dienen die folgenden käuflichen Präparate:

				Kilopreis Mk.
Glycocoll	F.	232°		250.—
Hippursäure	„	187°		50.—
Valerolacton		—	Kp. 206°	—.—
Citronensäure	„	153°		3.05
Salicylsäure	„	155°		3.50
Brenztraubensäure	„	3°	Kp. 165°	150.—
Acetessigester		—	„ 181°	4.—
β-Diacetbernsteinsäureester	„	89°		125.—
Traubenzucker	„	146°		12.—
Rohrzucker	„ ca.	160°		ca. —.—
Milchzucker	„ „	205°		1.80
Stärkemehl	„	—		—.—

Lektüre:

F. Hofmeister, Ueber den Bau des Eiweissmoleküls, Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte 1903, Karlsbad, Teil I, 33. A. Kossel, Ueber den gegenwärtigen Stand der Eiweisschemie, Ber. **34**, 3214. W. Wislicenus, Ueber Tautomerie, Ahrens' Vorträge, Band II, Heft 6/7. L. Claisen, Beiträge zur Kenntnis der 1,3-Diketone und verwandter Verbindungen, Ann. **291**, 25. L. Knorr, Studien über Tautomerie, Ann. **306**, 332. E. Fischer, Synthesen in der Zuckergruppe, Ber. **23**, 2114, **27**, 3189. J. H. Van 't Hoff, Stereochemie, bearbeitet von Meyerhoffer. E. Fischer, Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie, Zeitschr. f. physiol. Chem. **26**, 60.

1. *Versuche mit Aminosäuren: Glycocoll, Hippursäure, Anthranilsäure.*

1. Chemische Charakteristik der Aminosäuren: Löslichkeit des Glycocolls in Wasser, Alkohol, Aether? — Reaktion auf Lakmuspapier? — Fällung des charakteristischen in Mineralsäuren und Ammoniak leicht löslichen Glycocollkupfers!

   Ueber die Esterifizierung von Aminosäuren und das Verhalten der Ester vergl. E. Fischer, Ber. **34**, 435, 2870 und **35**, 1095.

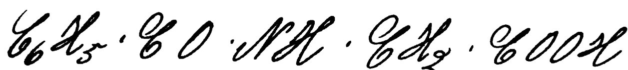
2. Aufgabe: Isolierung einer Aminosäure. 3 g Hippursäure werden durch einstündiges Kochen mit überschüssigem Alkali in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird durch Extraktion mit Aether von Benzoësäure befreit. Gewicht der erhaltenen Benzoësäure? Die extrahierte Lösung dampft man in einer Platinschale zur Trockne ein und entzieht dem zerriebenen Salzrückstand das Glycocollchlorhydrat durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol. Gewicht des Alkoholrückstandes? Zur Identifizierung führe man das Chlorhydrat in Glycocollkupfer über!

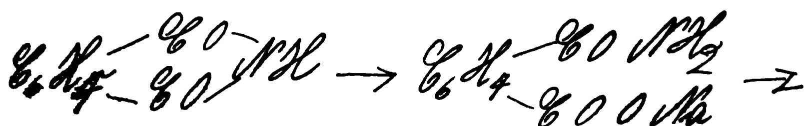
3. Darstellung von Anthranilsäure aus Phtalimid nach Hofmanns Methode. (Hoogewerf und van Dorp, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, Ber. **10**, 4 (1891). Welche Zwischenprodukte hat man bei diesem Umwandlungsprozess anzunehmen?

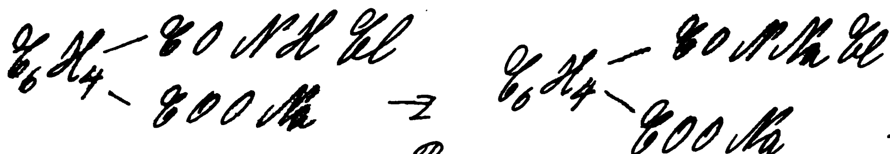
   $\frac{1}{3}$ g-Mol. Phtalimid wird in 10prozentiger Natronlauge (enthaltend 1 g-Mol. NaOH) gelöst und diese Lösung bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge einer Natriumhypochloritlösung versetzt.

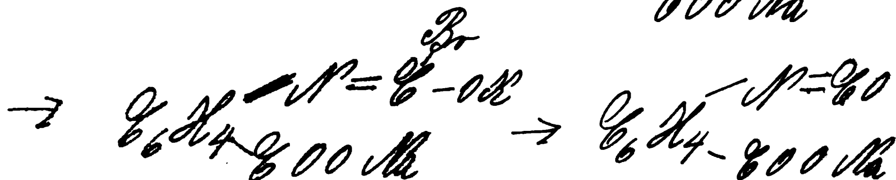
   Zur Darstellung des letzteren lässt man zweckmässig nach C. Gräbe (Ber. **35**, 43, 2753) zu 22 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat 150 ccm rauchende Salzsäure langsam zutropfen und leitet das sich entwickelnde Chlor in eine mit Eiswasser gekühlte aus 40 g NaOH bereitete, ca. 10prozentige Natronlauge ein. Wird das Chlorentwicklungsgefäss, nachdem etwa die Hälfte der Salzsäure zugetropft ist, im Wasserbad gelinde

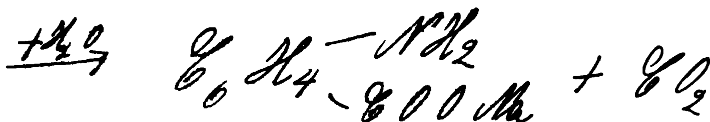
Esterifizierung mit abs. alkohol. HCl u. fraktionierte Destillation der Ester.











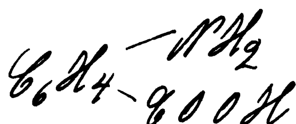
erwärmt, so erhält man auf diese Weise nahezu die dem angewandten Permanganat entsprechende Menge Hypochlorit. Zur Umsetzung des entstandenen Chloramids wird nun nochmals 1 Molekül NaOH in 10prozentiger Lösung zugefügt und die Flüssigkeit bis auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen stumpft man das überschüssige Alkali mit rauchender Salzsäure ab und fällt die Anthranilsäure durch Zusatz von ca. 30 ccm Eisessig aus. F. 145°. Die Ausbeute beträgt 80—90 % der Theorie.

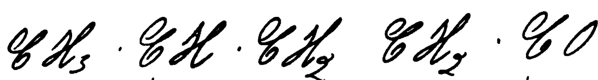
2. *Versuche mit Oxysäuren: Citronensäure, Salicylsäure.*

1. Versuche mit Valerolacton: 1 g des Lactons in wenig Wasser lösen! — Reaktion der frisch bereiteten und der am Rückflusskühler kurze Zeit gekochten Lösung? — Bestimmung des Mengenverhältnisses von Lacton und Oxysäure im Gleichgewicht durch Titration! Nach weiterem Zusatz von 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge abermals kochen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion! Vorgang?
2. Spaltung einer α-Oxysäure durch Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4. Beispiel: Acetondicarbonsäure aus Citronensäure nach H. von Pechmann, Ann. **261**, 155.
„Käufliche Citronensäure wird in beliebig grossen Portionen durch Schmelzen in einer Porzellanschale über dem Gasofen entwässert. Die Temperatur der Schmelze, welche durch ein eingesenktes Thermometer kontrolliert wird, darf 145 bis 150° nicht übersteigen. Nach 1 bis 2 Stunden entweichen keine Dämpfe mehr und die Operation ist beendet. Die Säure muss nun gepulvert werden. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, die flüssige Säure in nicht zu grossen Portionen in eine geräumige Reibschale zu giessen, die allmählich erstarrende Masse durch Umrühren mit einem Messer oder eiserner Spatel in fortwährender Bewegung zu halten und sie schliesslich noch heiss mit dem Pistill bis zu höchstens erbsengrossen Partikeln zu zerkleinern.

Indi[illegible], [illegible] Ber. 23, 343[illegible]

[illegible]44





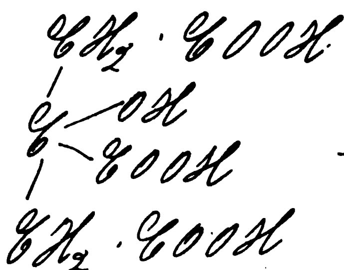
γ Valerolacton

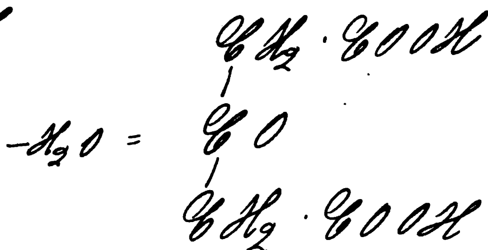


Die so vorbereitete Citronensäure wird in Portionen von je 500 g in geräumige, 4 bis 6 Liter fassende Kolben gebracht und darin mit je 500 g gewöhnlicher konzentrierter und 500 g rauchender Schwefelsäure von ca. 12 % Anhydridgehalt übergossen. Die Mischung erwärmt sich von selbst und gerät in ein lebhaftes Schäumen. Unterdessen versieht man die Kolben mit Korkstopfen, durch welche ein kurzes Stück Glasrohr von ca. 8 mm lichter Weite gesteckt ist. Nach $^1/_4$ Stunde setzt man sie auf kochende Wasserbäder, bringt dadurch die Reaktion in ein lebhafteres Tempo und entzündet das entweichende Kohlenoxydgas. Stete Aufsicht ist notwendig; sollte ein Uebersteigen drohen, so beseitigt einfaches Umschwenken des Kolbens in der Regel die Gefahr. Man erhitzt so lange auf dem Wasserbad, bis die blaue Flamme nach wiederholtem Anzünden sogleich wieder erlischt. Das Ende der Reaktion ist auch daran zu erkennen, dass die Masse grossblasig wird, vorübergehend lebhafter aufschäumt und dann zusammensinkt. Dieser Punkt ist gewöhnlich nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ stündigem Erhitzen eingetreten. Die Citronensäure hat sich dann vollständig zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Jetzt kühlt man zuerst durch Einsenken in nicht zu kaltes Wasser, darnach in Eiswasser ab.

Wenn der Inhalt des Kolben nach etwa einer halben Stunde auf 0 bis 5° abgekühlt ist, fügt man zu jeder Portion von 500 g Citronensäure unter zeitweisem Umschwenken allmählich 600 g Eisstückchen und Wasser, indem man durch gute Kühlung von aussen dafür Sorge trägt, dass weder eine starke Erhitzung noch eine Gasentwicklung eintritt. Schliesslich lässt man so lange in Eiswasser stehen, bis der Kolbeninhalt wieder auf 0 bis 5° abgekühlt und zu einem farblosen Krystallbrei erstarrt ist, dessen Consistenz eben noch gestattet, die Kolben zu entleeren.

Die auskrystallisierte Acetondicarbonsäure wird hierauf in Spitzbeuteln aus Flanell gesammelt, nach dem Abtropfen in ein haltbares Tuch eingewickelt und vorsichtig aber scharf abgepresst. Wenn nötig wird sie zuletzt auf Thonteller aufgestrichen. — Der ablaufenden Mutterlauge kann





Citronens.

Acetondicarbons.
zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Säuren u. Alkalien

zwar durch Aether eine weitere Menge der Säure entzogen werden, es hat sich jedoch nicht als zweckmässig erwiesen, dieselbe zu gewinnen.

Die so dargestellte Säure bildet einen hellgrauen Kuchen oder ein weisses, noch etwas feuchtes Pulver. Zur Aufbewahrung muss sie in einem offenen Gefäss in den Schwefelsäureexsiccator gestellt werden; während sie sich auf diese Weise vermutlich jahrelang hält, verwandelt sie sich in geschlossenen Gefässen schon nach kurzer Zeit in einen braunen Syrup, der Kohlensäure abgiebt und nach Aceton riecht.

Aus 1 Kilo käuflicher Citronensäure erhält man 500 bis 600 g Rohsäure. Dieselbe ist nicht rein, sondern hält eine nicht unbedeutende Menge Schwefelsäure und Wasser zurück."

Ueber die Umwandlung der Acetondicarbonsäure in cyclische Verbindungen vergl. die Originalabhandlung.

3. Spaltung der Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure: 2 g Salicylsäure mit ca. 20 ccm rauchender Salzsäure einige Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzen! — Nachweis des Phenols in der Reaktionsflüssigkeit!

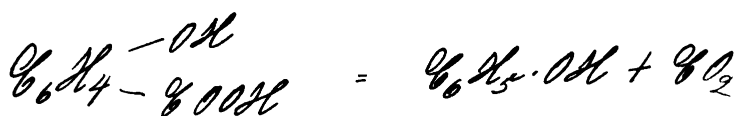
3. *Versuche mit Ketonsäuren:*

Brenztraubensäure, Acetessigester, Diacetbernsteinsäureester.

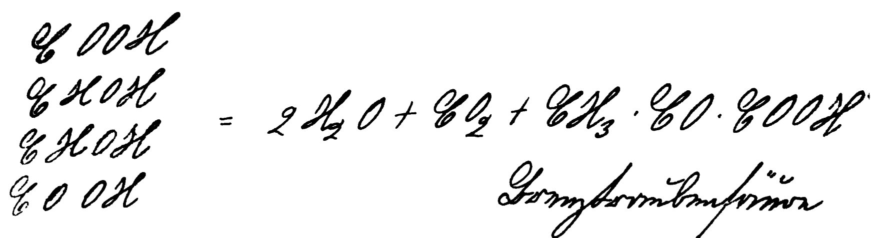
1. Löslichkeit der Brenztraubensäure in Wasser, Alkohol, Aether? — Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung? — Darstellung des charakteristischen Phenylhydrazons!

2. Löslichkeit des Acetessigesters in verdünnter Natronlauge! — Abscheidung des Natriumsalzes beim Schütteln einiger Tropfen des Esters mit starker Natronlauge. — Eisenchloridreaktion des Esters in alkoholischer Lösung!

Man achte auf die Analogie im Verhalten des Esters mit Acetylaceton, Cap. IX, Vers 4.

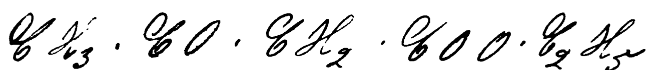


$$C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} = C_6H_5\cdot OH + CO_2$$

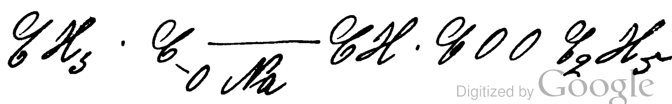


$$\begin{matrix} COOH \\ CHOH \\ CHOH \\ COOH \end{matrix} = 2H_2O + CO_2 + CH_3\cdot CO\cdot COOH$$

Brenztraubensäure



$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COO\cdot C_2H_5$$



$$CH_3\cdot C_{\text{-}ONa} \text{———} CH\cdot COO\,C_2H_5$$

3. Darstellung von Diacetbernsteinsäureester nach E. Fischers Anleitung.

Der nach dieser Vorschrift erhaltene Ester vom Schmelzpunkt 89⁰ wird von seinen ausserdem bekannt gewordenen 6 Isomeren als β-Ester unterschieden. Er ist eine Doppelketoform und giebt dementsprechend in Alkohol oder Aether kalt gelöst keine Färbung mit Eisenchlorid. Seine leichte Umwandlung in Enolformen kann an dem Auftreten der Eisenchloridreaktion erkannt werden. Die Lösung in Alkohol zeigt schon nach dem Kochen während einer Minute, die ätherische Lösung bei Zimmertemperatur nach 2—3 Tagen deutliche Eisenreaktion. Näheres über diese Umwandlungen, die zu einem Gleichgewicht führen, findet man in der oben zitierten Abhandlung „Ueber Tautomerie", Ann. **306,** 332.

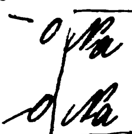
4. Darstellung eines β-Ketonsäureesters bezw. β-Diketons oder Ketoaldehyds mittelst Natriumäthylats oder metallischen Natriums (Synthesen von L. Claisen und W. Wislicenus, 1887).

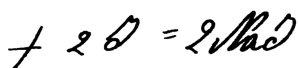
Von den zahlreichen nach dieser Methode zu gewinnenden Verbindungen werden abwechselnd die folgenden dargestellt.

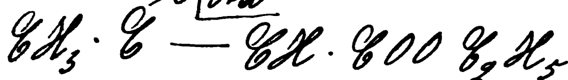
a) Acetonoxalester nach L. Claisen, Ber. **20,** 2189: „Zu einer Lösung von 40 g Natrium in 800 ccm absolutem Alkohol lässt man nach und nach unter guter Eiskühlung ein Gemisch von 100 g Aceton und 250 g Oxalsäurediäthylester zufliessen. Nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einer schwefelgelben krystallinischen Masse erstarrt, die im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetonoxalesters besteht. Sie wird durch Aufstreichen auf Ton von der anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit, dann in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Der Acetonoxalester scheidet sich dabei als farbloses Oel ab, das unter Atmosphärendruck bei 213—215⁰ siedet."

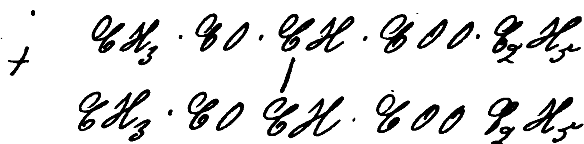
Soll der Ester zur Darstellung der Methylpyrazolcarbonsäure dienen (vergl. das nächste Capitel), so kann das bei der Kondensation erhaltene Natriumsalz direkt weiter verarbeitet werden.





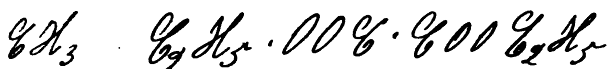




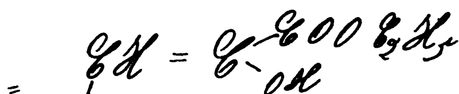


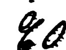




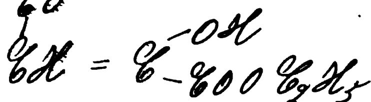


=









Acetondioxalester.

b) Oxalessigester nach W. Wislicenus, Ann. **246**, 315: „Oxalester wird in der vierfachen Menge absoluten über Natrium getrockneten Aethers gelöst und die einem Atom entsprechende Menge Natrium in Form von feinem Draht hinzugegeben. Zu dem Gemisch lässt man dann etwas mehr als die berechnete Menge von reinem, gut getrockneten Essigester in einigen Portionen hinzufliessen, indem man eine zu starke Erwärmung über den Siedepunkt des Aethers hinaus vermeidet. Das Natrium geht unter Wasserstoffentwickelung allmählich in Lösung und die meist ziemlich dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit erstarrt nach mehreren Stunden zu einem gelblichen Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen mit Aether gewaschen wird. Man erhält auf diese Weise die Natriumverbindung des Oxalessigesters in fast reinem Zustand als dichte weisse Masse, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Kalte verdünnte Schwefelsäure scheidet aus dem Natriumsalz den freien Oxalessigester als farbloses Oel ab, das bei 131—132° unter 24 mm Druck unzersetzt siedet. Die Ausbeute beträgt 70—80 % der Theorie.“

c) Acetylaceton nach L. Claisen, Ann. **277**, 168.

„25 g Natrium werden in Stücken abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen ca. 1 Liter fassenden Rundkolben gepresst, in welchem man vorher, um die Oxydation des Metalls zu verhindern, eine kleine Menge Aether eingefüllt hat. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler verbunden, durch eine Kältemischung gut abgekühlt und mit 225 ccm Essigäther beschickt.

Der Essigäther ist schon vor dem Zugeben zu dem Natrium durch Einstellen in eine Kältemischung abzukühlen; er soll möglichst wenig Alkohol enthalten, weil sonst die Reaktion leicht zu lebhaft wird. Unter fortdauernder Kühlung mit einer Kältemischung giebt man nach und nach 78 ccm Aceton (Siedep. 56 – 58°) hinzu, indem man nach jedem Zusatz gut umschüttelt und mit dem Zugeben von neuem Aceton wartet, bis die ziemlich heftige Einwirkung vorüber

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3 \cdot COOC_2H_5 =$$

$$C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + (CH_3)_2CO =$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 +$$

$$C_2H_5OH$$

ist; zu langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, da dann das Natrium Zeit findet, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigäthers in Natracetessigäther zu verwandeln. Nach beendetem Eintragen wird der Kolben noch einige Stunden in Eiswasser stehen gelassen. Durch Zufügen von 300 bis 400 ccm Eiswasser löst man hierauf das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe wässerige Schicht von dem aufschwimmenden Essigäther und säuert sofort mit Essigsäure eben an. Schon vorher hat man 125 g gepulvertes käufliches Kupferacetat mit 1—1,5 Liter Wasser einige Stunden erwärmt und die Lösung von dem ungelösten basischen Salz abfiltriert; diese wird nun, noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen Kupferacetat wieder auskrystallisiert sind, zu der eben erwähnten angesäuerten Lösung zufliessen gelassen, worauf sich massenhaft blaues Kupferacetylaceton abscheidet, welches man nach einigen Stunden scharf absaugt. In noch feuchtem Zustand wird dasselbe in einer mässigen Menge Aether suspendiert und unter gutem Durchschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis alles Feste verschwunden ist und das Ganze sich in zwei klare Schichten, eine wässerige Kupfervitriollösung und eine obere ätherische, gelbgefärbte getrennt hat. Letztere wird abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abtreiben des Aethers hinterbleibt das Acetylaceton als leichtbewegliches Oel, das von etwa 125 bis 140° übergeht. Der Siedepunkt des reinen Diketons liegt bei 139°. Die Ausbeute beträgt 40—42 g.“

4. *Versuche mit Zuckern: Glucose, Saccharose, Lactose.*

1. Darstellung von wasserfreiem Traubenzucker nach Soxhlet, Journ. f. pr. Chem. **21**, 245, siehe E. Fischers Anleitung.
2. Versuche mit Traubenzucker: Reduktion der ammoniakalischen Silberlösung und der Fehling'schen Lösung! — Mass-

analytische Bestimmung des Traubenzuckers? — Nachweis in Form des Phenylglucosazons in diabetischem Harn! — Nachweis der Glucose als Spaltungsprodukt der Stärke und Zellulose: etwas Stärkekleister wird mit Schwefelsäure 1:3 gekocht; nach dem Uebersättigen mit Alkali mit Fehlingscher Lösung erwärmen! In ähnlicher Weise wird die Hydrolyse der Zellulose durch Erhitzen eines kleinen Stückchens Filtrierpapier mit etwa 50prozentiger Schwefelsäure bewirkt und der Nachweis des Zuckers geführt.

3. Man vergleiche Rohrzucker und Milchzucker in ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung mit dem Traubenzucker! Konstitution dieser Disaccharide?

XII. Capitel.

Analytische Aufgaben und Wiederholung von Originalarbeiten.

1. Eine der wichtigsten Aufgaben bei wissenschaftlichen und technischen Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie ist die Abscheidung der einzelnen Bestandteile aus Reaktionsgemischen. Um in dieser Hinsicht Uebung zu erlangen, empfiehlt es sich, in geeigneten Gemischen typischer Verbindungen, wie sie in den vorhergehenden Capiteln bearbeitet worden sind, die einzelnen Bestandteile nachzuzuweisen und soweit als möglich quantitativ zu bestimmen.

   Die Analysenmischungen werden vom Assistenten herausgegeben; über die Art der Ausführung, Ausbeutebestimmungen u. s. w. ist genau Buch zu führen!

2. Den Abschluss des präparativen Arbeitens und den Uebergang zu eigenen wissenschaftlichen Arbeiten bildet die Wiederholung einiger Originalarbeiten. Es empfehlen sich dazu besonders solche Arbeiten, in denen eine zusammenhängende Reaktionsfolge durchgeführt wird, die von wissenschaftlichem oder technischem Interesse ist.

   Eine Reihe geeigneter Arbeiten, unter denen eine Auswahl zu treffen ist, sei im folgenden zusammengestellt. Es sind bei dieser Auswahl die heterocyclischen Verbindungen bevorzugt worden, weil sie in den vorhergehenden Capiteln noch wenig Berücksichtigung finden konnten:

Alizarin aus Anthracen,
Phtalimid aus Naphtalin,
Chinit aus Bernsteinsäureester,
Jonon aus Citral,
Aminoborneol aus Campher,
Kreatin aus Cyanamid,
Hydrazin aus Rhodanammonium,
Hydrazin aus KCN und $KHSO_3$
Anilin aus Benzoësäureester,
Pyrazol aus Glycocoll,
Pyrazol und 1-Methylpyrazol aus Acetylaceton oder Acetonoxalester,
Antipyrin aus Acetessigester,
Pikrolonsäure oder Pyrazolblau aus Phenylmethylpyrazolon.
Indigo aus Anthranilsäure,
2,4-Dimethylpyrpyrrol aus Acetessigester,
Collidin aus Acetessigester,
Lepidin aus Acetessigester,
Methylumbelliferon aus Citronensäure,
Piperylen aus Piperidin,
Pyridin aus Nikotin,
Tropasäure und Tropin aus Atropin,
Methylmorphol und Aethanoldimethylamin aus Morphin,
Harnsäure aus Acetessigester,
Murexid aus Harnsäure.

Vor der Ausführung dieser Arbeiten ist die einschlägige Litteratur gründlich zu studieren und zu excerpieren, da die Benutzung der Bücher in den Arbeitssälen nicht gestattet werden kann.



Ant. Kämpfe, Buchdruckerei, Jena.